

低温強磁場軟X線MCDの開発と磁場誘起価数転移への応用

著者	安村 光正
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第18418号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00125479

博士論文

低温強磁場軟 X 線 MCD の開発と
磁場誘起価数転移への応用

安村 光正

平成 30 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	希土類の磁性	3
1.3	c - f 混成強度の変化と Doniach の相図	4
1.4	希土類の価数揺動現象と価数転移	5
1.5	希土類価数揺動物質の微視的な価数評価手法	9
1.6	希土類化合物の XAS	10
1.7	放射光 XAS・XMCD 測定における強磁場技術	13
1.8	本研究の目的	17
第 2 章	パルス強磁場軟 X 線磁気円二色性の実験手法と低温化開発	19
2.1	XAS および XMCD の測定原理	19
2.2	放射光 X 線分光技術	26
2.3	軟 X 線吸収の検出手法	29
2.4	放射光利用実験における強磁場技術の発展	30
2.5	放射光 XAS・XMCD 測定における極低温実験環境	32
2.6	SPring-8 BL25SU における強磁場軟 X 線 MCD 測定装置の現状	33
2.7	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発	38
2.8	パルス磁場下の試料電流測定	47
2.9	まとめ	49
第 3 章	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証実験—CeRu ₂ Si ₂ のメタ磁性転移への応用	51
3.1	CeRu ₂ Si ₂ の基礎物性	51
3.2	CeRu ₂ Si ₂ の強磁場 XAS・XMCD の先行研究	53
3.3	低温強磁場 XMCD 装置の課題	57
3.4	吸収スペクトルへの大気暴露の影響の検証	58

3.5	極低温ゼロ磁場 XAS 実験	60
3.6	極低温強磁場 XAS・XMCD 測定	61
3.7	まとめ	67
第 4 章	Eu(Rh _{1-x} Ir _x) ₂ Si ₂ の磁場誘起価数転移	69
4.1	EuA ₂ B ₂ 型化合物における <i>c-f</i> 混成強度と磁性	69
4.2	EuA ₂ B ₂ 型価数揺動物質の基礎物性	70
4.3	Eu(Rh _{1-x} Ir _x) ₂ Si ₂ の先行研究	74
4.4	価数揺動を示す EuA ₂ B ₂ 型化合物の分光実験	75
4.5	強磁場 XAS・XMCD による磁場誘起価数転移の研究	78
4.6	価数揺動系の XAS・XMCD を説明する理論	82
4.7	実験方法	84
4.8	実験結果	86
4.9	バルク磁化、価数および価数選択磁化の比較	95
4.10	価数転移を説明する理論との比較	101
4.11	温度誘起価数転移との比較	103
4.12	まとめ	104
第 5 章	本研究の総括	105
5.1	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発	105
5.2	低温強磁場軟 X 線 MCD の CeRu ₂ Si ₂ への応用	106
5.3	Eu(Rh _{1-x} Ir _x) ₂ Si ₂ の磁場誘起価数転移の軟 X 線 MCD 測定	106
5.4	今後の課題と展望	106
参考文献		109
発表論文および学会発表目録		113
謝辞		117

第 1 章

序論

1.1 緒言

物質の磁性は、磁石の利用、地磁気の発見といった形で遙か昔から存在が認識されていたが、その本質的な理解が進んだのは、原子や電子への理解が発展し、磁性が量子力学的に取り扱われるようになった 20 世紀になってからである。物質が常磁性を示すには、電子の軌道もしくはスピン角運動量の総和が 0 とならず磁気モーメントを持つことが必要である。多くの元素では、イオン結合、共有結合などにより電子軌道は閉殻となるため、小さな反磁性を持つのみである。一方、遷移金属、希土類およびアクチノイド元素では、最外殻の価電子よりも内殻に閉殻ではない軌道を有するため、固体中でも磁性を示すことが多い。

希土類とは La (原子番号 $Z = 57$) から Ln ($Z = 71$) までのランタノイドおよび Sc, Y の 17 元素の総称である。ランタノイド元素は内殻の $4f$ 軌道が部分的に占有されている場合に常磁性や磁気秩序を示す場合がある。以下、本論文では単に希土類と記した場合、ランタノイド元素を指すものとする。遷移金属元素の磁性を担う d 電子と異なり、希土類元素の $4f$ 電子は内殻深くに位置し、伝導に寄与しないことが特徴であり、通常、原子に局在しその基底状態の全角運動量 J は Hund 則で記述できることが多い。ところが、希土類 $4f$ 電子が希土類自身の $5d6s$ 電子や希土類以外の元素の伝導電子 (c 電子) と混成 (c - f 混成) すると、その強度に依存して $4f$ 電子の局在性—遍歴性の変化が起きる。 c - f 混成による多体効果がもたらす現象には、近藤効果や Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用などが存在し、前者は伝導電子により $4f$ 電子の磁気モーメントが遮蔽され、特徴的な輸送現象を示す一方、後者は伝導電子が $4f$ 電子間の交換相互作用を媒介することで長距離秩序を発現させる。希土類化合物においては、 c - f 混成強度の変化により、重い電子状態の形成、非従来型超伝導、量子臨界現象、価数揺動などの特徴的な現象が発現することが知られている [1,2]。

価数揺動は、希土類原子に局在していた $4f$ 電子が $c-f$ 混成して $4f$ 電子数、即ち価数に揺らぎが生じる現象である。価数揺動はランタノイド系列の端に近い Ce および Yb、ランタノイドの中央付近の Eu および Sm で多数の報告例がある [3,4]。この中でも、Eu は価数状態間のエネルギー差が比較的小さいため、 $c-f$ 混成強度のわずかな変化により 0.5 価程度の大きな価数変化を示す物質も存在し、混成強度に対する $4f$ 電子状態の変化を研究するには適した物質である。

$c-f$ 混成による多体効果が重要な役割を担う希土類化合物では、混成強度を磁場、圧力などの外部変数や元素置換などの方法で変化させることができ、それにより多様な相が発現する。数ある外部変数の中で磁場は、試料に対する空間的均一性が確保しやすく、精密制御が可能であり、さらに電子のスピン自由度に直接働きかけることから、 $c-f$ 混成による多体効果がもたらす磁性を制御し、その状態を解明するために適している。

強磁場下の物性実験は、磁化、電気抵抗率、比熱などの巨視的な測定から、X 線や中性子などの量子ビームを用いた微視的な測定まで幅広く行われている。磁場で誘起される $c-f$ 混成強度の変化による $4f$ 電子の局在性-遍歴性の変化を解明するには、外部磁場下で $4f$ 電子状態の変化を見ることのできるプローブが有効であり、放射光を利用した軟 X 線領域の X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) はその一つである。軟 X 線を用いた XAS は、元素・軌道選択性、希土類 $4f$ 状態を直接観測できること、強磁場測定が可能であることに加え、円偏光を用いた X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) を同時に測定することで、着目する軌道の磁気偏極の変化を測定できることが特徴である。

最近の放射光施設における強磁場発生技術の発展により、パルス磁場を用いた 40 T 級の強磁場 XAS・XMCD 実験が可能となっている。しかし、軟 X 線領域では試料空間に超高真空が求められる技術上の困難から、極低温と強磁場を両立した実験技術は発展途上であり、20 T を超える強磁場領域では利用可能な最低温度は 8 K 程度に留まっていた [5]。 $c-f$ 混成がもたらす多体効果を解明するには、熱揺らぎのない低温で実験を行う必要があるが、低温環境の制約が軟 X 線領域の強磁場 XAS・XMCD 測定の適用可能な対象を制限していた。

本研究の目的は、希土類化合物の $c-f$ 混成による多体効果がもたらす現象として、第 1 に希土類元素の中では比較的局在的である Eu 化合物における価数揺動を取り上げ、磁場誘起の価数変化に伴う $4f$ 電子状態変化を、軟 X 線強磁場 XAS・XMCD を用いて解明することである。第 2 に、比較的遍歴性の強い重い電子 Ce 化合物において、極低温でのみ現れる磁気相転移の研究へ軟 X 線強磁場 XAS・XMCD 実験を適用可能にすることを目標に、低温および強磁場を両立可能な装置開発を行うことである。

本論文の構成は次の通りである。まず第 1 章で、希土類を含む物質における $c-f$ 混成がもたらす物理について磁性を中心に紹介し、磁性研究に必要な強磁場発生技術を概説した

後、本研究で用いた実験手法である XAS および XMCD の概要と強磁場下実験の発展を紹介する。続いて、第 2 章で強磁場放射光 XAS・XMCD の先行研究を紹介し、軟 X 線領域で強磁場 XMCD 測定を行う装置の詳細を紹介する。さらに、重い電子系をはじめとした特性温度の低い系へと強磁場 XMCD を適用可能にするために行った、本研究における極低温と強磁場を両立した装置開発について述べる。第 3 章において、本研究で開発した低温強磁場 XMCD 装置の実証実験として、 CeRu_2Si_2 が低温で示すメタ磁性転移へと応用した結果を解説する。第 4 章では、Eu が磁場誘起の価数転移を示す EuA_2B_2 型化合物の基礎物性と XAS・XMCD を用いた先行研究を紹介し、本研究で行った $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の軟 X 線吸収・MCD 測定の結果を報告する。最後に、第 5 章で本研究で得られた知見を総括し、今後の課題を述べる。

1.2 希土類の磁性

ランタノイド系列の希土類元素は、自由原子状態の場合、Xe 閉殻の外側に $4f^n 5d^m 6s^2$ ($0 \leq n \leq 14, m = 0 \text{ or } 1$) の電子が入る配置を持つ [6]。希土類の磁性を担う電子殻は化学結合に寄与しない $4f$ 電子であり、 $4f$ 軌道が $5s$ および $5p$ 電子が作る閉殻の内部に位置するため、 $4f$ 状態の広がり小さく、通常は原子に強く局在した状態である。代表的な磁性元素である $3d$ 遷移金属元素と $4f$ 希土類元素では、磁性を担う軌道の性格が異なる。 $3d$ 遷移金属元素では、磁性を担うのは外殻まで広がった $3d$ 電子である。 $3d$ 電子は、原子に局在し $3d$ 電子間の直接交換相互作用による磁気秩序を示す場合もあれば、原子間を遍歴し、磁性と共に伝導を担う場合もある。ところが、希土類の $4f$ 電子は $5s^2 5p^6$ 電子が作る閉殻により遮蔽されており、電子軌道の広がりが小さいため、 $4f$ 電子同士が直接相互作用を行うことはなく、固体中においてもよく局在している。表 1.1 に、Ce, Eu, Sm および Yb における、Hund 則に従う状態のスピン角運動量 S , 軌道角運動量 L , 全角運動量 J , Landé の g 因子 $g_J = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)]$ および有効ボーア磁子数 $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ を示す。

希土類を含む物質における多様な磁性は、希土類 $5d, 6s$ 電子および化合物における他元素の電子からなる伝導電子 (c 電子) と希土類 $4f$ 電子が混成 (c - f 混成) することによりもたらされる。以下では、 c - f 混成が本質的に重要な役割を果たす現象である、近藤効果について説明する。元々、近藤効果は、金属中にわずかに磁性元素が存在する場合に、電気抵抗率の温度変化が低温で極小を示す現象である [7]。抵抗率は、高温から温度を低下させると極小をとったのち $-\ln T$ に比例して増加し、近藤温度 T_K と呼ばれる特性温度より十分低温では一定値に近づく。近藤効果を示す物質における帯磁率は、高温で Curie-Weiss 則に従うのに対し、低温では Pauli 常磁性的な一定値を示す。近藤効果が生じる原因は、伝導電子が希土類 $4f$ 電子と強く相互作用することで $4f$ 電子の局在スピンの

表 1.1 Ce, Sm, Eu および Yb の価数 ν , $4f$ 電子数 n , スピン、軌道および全角運動量それぞれ S, L および J , Landé の g 因子 g_J および有効ボーア磁子数 $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ [4].

	Low valence state							High valence state						
	ν	n	S	L	J	g_J	$p\ (\mu_B)$	ν	n	S	L	J	g_J	$p\ (\mu_B)$
Ce	3	1	1/2	3	5/2	6/7	2.54	4	0	0	0	0	—	0
Sm	2	6	3	3	0	—	0	3	5	5/2	5	5/2	2/7	0.84
Eu	2	7	7/2	0	7/2	2	7.94	3	6	3	3	0	—	0
Yb	2	14	0	0	0	—	0	3	13	1/2	3	7/2	8/7	4.54

遮蔽され、非磁性状態が実現することにある。近藤効果は、当初非磁性金属中にわずかに磁性イオンが含まれる物質で発見されたが、後に磁性イオンが高濃度な系でも報告され、これらの中には、磁性イオンがサイトを 100% 占有する近藤格子と呼ばれるものもある。

近藤効果が伝導電子により $4f$ 電子を遮蔽するのに対し、RKKY 相互作用は伝導電子を介した $4f$ 電子間の強磁性もしくは反強磁性相関を誘起する。RKKY 相互作用の下では、伝導電子のスピン偏極が Fermi 面の大きさに依存する周期で振動する (Friedel 振動) [8]。RKKY 相互作用は、 c - f 混成により f 電子のスピン偏極が、伝導電子のスピン偏極を介して隣接する f 電子へと伝播することによる、間接交換相互作用に起因する。

近藤効果と RKKY 相互作用はどちらも c - f 混成による多体効果によりもたらされるものであるが、近藤効果が伝導電子による局在 $4f$ 電子の遮蔽により非磁性状態を安定化するのに対し、RKKY 相互作用は伝導電子を媒介した磁気秩序を誘起するという相反する効果をもたらす、両者は c - f 混成強度に依存して競合する。このように、希土類を含む物質では、 c - f 混成の大きさに依存して磁性が大きく変化することが特徴である。

1.3 c - f 混成強度の変化と Doniach の相図

c - f 混成強度の変化による近藤効果と RKKY 相互作用の競合により現れる現象を、模式的に整理したものとして、図 1.1 に示す Doniach の相図が知られている [2]。これは、伝導電子— $4f$ 電子間の交換相互作用 J_{cf} および Fermi エネルギーにおける電子の状態密度 $D(E_F)$ の積 $\delta \equiv J_{cf} D(E_F)$ を横軸に、温度 T を縦軸にとっており、 c - f 混成強度が増加すると δ は増大する。Ce および Yb 化合物の状態は Doniach の相図でよく説明できることが知られている [2]。低温において δ が増大すると基底状態は反強磁性秩序を示す状態から、常磁性の Fermi 液体状態へと変化する。Fermi 液体とは、金属の $T < T_K$ となるような低温における電子状態を記述する理論で、電気抵抗率 ρ , 電子比熱係数 γ および帯磁率 χ は低温でそれぞれ T^2 , 一定、 T^2 の温度依存性を示す [9]。Doniach 相図における、磁

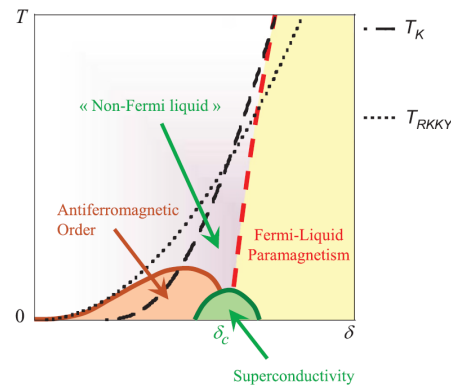


図 1.1 近藤効果と RKKY 相互作用の競合を模式的に表した、Doniach の相図。 T_K および T_{RKKY} は、それぞれ近藤温度および RKKY 相互作用の特性温度を表す。横軸 δ は、伝導電子- $4f$ 電子間の交換相互作用 J_{cf} および Fermi エネルギーにおける電子の状態密度 $D(E_F)$ の積 $J_{cf}D(E_F)$ と定義される。文献 [2] より転載。

気秩序状態と常磁性の Fermi 液体状態間の転移温度は、物質の違いや圧力印加などにより絶対零度にできる場合があり、そのような量子相転移が起きる近傍では、非従来型の超伝導や非 Fermi 液体となる場合がある。非 Fermi 液体とは、低温において磁気秩序を示さないが ρ , χ 等の物理量の温度依存性が Fermi 液体におけるべき乗則と異なる状態である [9]。Fermi 液体状態や非 Fermi 液体異常を示す希土類化合物の中には、強い電子相関により電子が動きにくくなった、即ち電子相関を繰り込んだ有効質量 m^* が自由電子の質量 m_0 の 100 倍以上となるような、重い電子状態となるものも存在する [2]。

1.4 希土類の価数揺動現象と価数転移

希土類元素における c - f 混成による近藤効果と RKKY 相互作用の競合は様々な現象を発現させるが、原子に局在していた $4f$ 電子の数に揺らぎが生じることで価数が増える、価数揺動が知られている。原子の価数は、ある原子の原子核に束縛された電子のうち、他の原子との結合に寄与する価電子の数で決定される。例えば、Eu の酸化物において EuO は Eu^{2+} である一方、 Eu_2O_3 は Eu^{3+} である。多くの希土類金属間化合物では、希土類原子が 3 価となる場合が多いが、Ce では 4 価、Sm, Eu, Tm および Yb は 2 価となる物質も存在する [4]。

価数は、通常物質によって決まる一定の値をとることが多い。しかし、物質によっては、価数が一定に定まらない状態を持つものも存在する。例えば、 Fe_3O_4 では、 Fe^{2+} および Fe^{3+} が共存する電荷秩序状態を形成する [10]。希土類化合物においても、 Sm_3S_4 などがある。一方、 c - f 混成が大きな物質では、特定のサイトに原子価が対応するのではなく、異なる価数状態の間を時間的・空間的に揺らぐ価数揺動

状態を示す物質も存在する [10]。希土類元素の価数揺動は、原子の場合に 1 個の $4f$ 電子またはホールを持つ Ce および Yb に加え、ランタノイド系列の中間に位置し、 $4f$ 軌道がほぼ半占有である Eu および Sm を含む物質で多数報告されている [3,4,11]。

希土類 $4f$ 電子は $3d$ 遷移金属に比べて局在性が高いため、価数揺動が生じるためには、希土類 $4f$ 電子が希土類自身もしくは他元素の伝導電子と $c-f$ 混成を形成する必要がある。伝導電子との混成強度は、化合物の組成だけでなく、温度、磁場および圧力などの外部変数によっても変化する。温度に依存した価数状態の変化は、一体描像ではエネルギーの異なる価数状態間の熱揺らぎによる分布変化と理解される。磁場を印加すると、Zeeman エネルギーの利得により磁気モーメントを持つ価数状態が安定となるのに対し、圧力を印加すると、イオン半径の違いから電子数の小さい価数状態が安定化する。

Ce は、 $4f$ 軌道に 1 個電子が入った Ce^{3+} ($4f^1$) が安定な場合が多いが、 $4f$ 軌道に電子を持たない Ce^{4+} ($4f^0$) となる場合もある。表 1.1 に示したように、 Ce^{3+} 状態はスピン角運動量 $S = 1/2$, 軌道角運動量 $L = 3$ をもち、Hund 則に従う基底状態では全角運動量 $J = 5/2$ である。一方、 Ce^{4+} の場合 $S = 0, L = 0, J = 0$ である。Ce 1 原子あたりの飽和磁気モーメント $\mathbf{M} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$ の大きさは、3 価の場合 $2.14 \mu_B$ に対し、4 価は非磁性で $0 \mu_B$ である。価数状態間で磁気モーメントの大きさが異なるため、価数揺動状態の Ce 化合物に磁場を印加すると、Zeeman エネルギーの利得により磁気モーメントを持つ Ce^{3+} のエネルギーが低下し、3 価方向への価数変化が起きる。一方、圧力効果については、 Ce^{4+} のイオン半径の方が Ce^{3+} の場合より小さいことから、圧力を印加すると 3 価が安定な物質で圧力誘起の価数揺動状態の発現や、価数揺動物質において価数が 4 価方向へと変化するなどの現象が起こる。

Ce 系の価数揺動現象は、単体 Ce 金属の α 相が最初に研究された例である [3,4]。単体 Ce は、室温、大気圧、ゼロ磁場の条件下では 3 価の γ -Ce 相である。帯磁率 χ の温度変化は、図 1.2 における 0 GPa の結果のように、Curie-Weiss 則に従う振る舞いを示す [12]。一方、室温でおよそ 1 GPa の圧力を印加すると、格子の収縮を伴うが結晶の対称性は変わらない α -Ce 相への転移が起こり、図 1.2 の 1.2 GPa の結果のように、帯磁率は温度にほぼ依存せず小さな値をとり、Pauli 常磁性に近い振る舞いを示すようになる。この α -Ce 相は、3 価と 4 価の価数揺動状態であることが報告されている [11]。Ce 化合物においても価数揺動を示す物質が存在し、例えば CePd_3 [13], CeSn_3 [14], CeAl_3 [15] 等が報告されている。一例として CePd_3 を取り上げる。この物質は、室温大気圧下において価数揺動状態であることが知られており、帯磁率は図 1.3 のように、高温で Curie-Weiss 則に近い振る舞いを示すが、温度を低下させると緩やかなピークを示す [11,13]。また、帯磁率の大きさは Ce^{3+} 自由イオンのものより小さい。低温における帯磁率の急激な上昇は、常磁性不純物によるものと考えられている。電気抵抗率は、図 1.4 のように、室温から温度を低下させるとわずかに上昇してピークを示し、さらに低温では急激に抵抗率が減少す

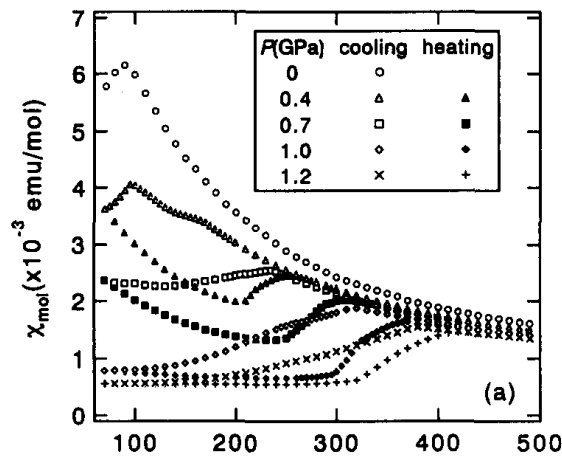


図 1.2 Ce 金属の、種々の圧力下における帯磁率 χ の温度依存性。文献 [12] より転載。

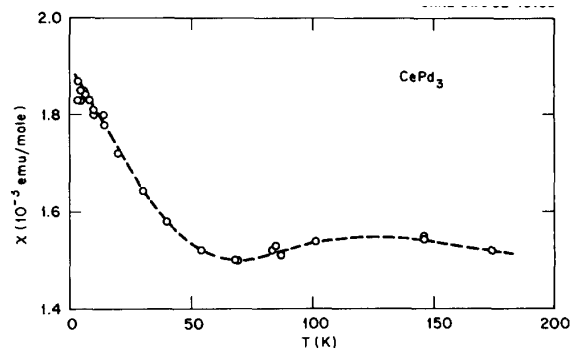


図 1.3 CePd_3 における帯磁率の温度変化。文献 [13] より転載。

る [13]。ピーク温度は帯磁率におけるものとほぼ一致する。

一方、ランタノイド系列において、Ce と対称な位置にある Yb は、自由イオンの場合 $4f^{13}$ の電子配置を持つ。 $4f$ 軌道の閉殻では電子数 14 であるから、3 価の Yb は $4f$ 軌道に 1 個の正孔が入った状態であり、3 価の Ce とは電子と正孔を反転した状態とみることができる。Yb は、3 価 ($4f^{13}$) と 2 価 ($4f^{14}$) を取り得る。角運動量は 3 価の場合 $S = 1/2$, $L = 3$, Hund 則に従えば $J = 7/2$ である。一方、2 価の場合、 $S = 0$, $L = 0$, $J = 0$ である。Yb 1 原子あたりの飽和磁気モーメントは、 Yb^{3+} において $4.0 \mu_B$ であるが、 Yb^{4+} では $0 \mu_B$ である。Yb 元素を含む価数揺動物質としては、 YbAl_3 [16] や YbInCu_4 [17] 等がある。

希土類元素の価数揺動は、 $4f^1 - 4f^0$ 状態間で電子もしくは正孔が揺らぐ Ce および Yb 以外に、ランタノイド系列の中間に位置し、 $4f$ 軌道がほぼ半分占有されている Eu および Sm においても報告されている。Sm は、3 価では $4f^5$ 電子配置、2 価では $4f^6$ 電子配置をもつ。Hund 則に従う基底状態を持つとき、3 価の場合 $S = 5/2$, $L = 5$, $J = 5/2$ で、Sm 1 原子あたりの飽和磁気モーメントが $0.7 \mu_B$ であるのに対し、2 価の場合 $S = 3$, $L = 3$,

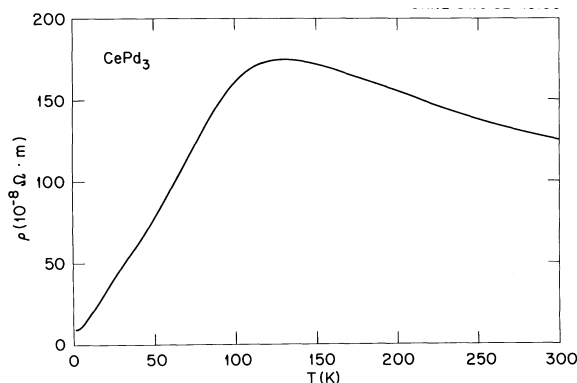


図 1.4 CePd_3 における電気抵抗率 ρ の温度変化。文献 [13] より転載。

$J = 0$ で飽和磁気モーメントは $0 \mu_B$ である。 Sm では、圧力印加はイオン半径の小さい 3 価を安定化し、磁場印加は磁気モーメントを持つ 2 価を安定化する。 Sm を含む価数揺動物質は、 SmS が最初に報告された例である [18]。この物質は、大気圧・無磁場の条件下では、電気抵抗率の温度依存性は絶縁体的であり、帯磁率は Pauli 常磁性的な温度に依存しない小さな値を示す [3]。この状態から 650 MPa 以上の圧力を印加すると、格子の収縮を伴う相転移により価数揺動状態となる。この相における電気抵抗率は、圧力に依存して転移直後の半導体的温度依存性から、高压での金属的温度依存性にまで変化する。

一方、 Eu の価数状態は、3 価 (電子配置 $4f^6$) と 2 価 ($4f^7$) をとりうる。3 価状態では $S = 3, L = 3, J = 0$ で磁気モーメントが $0 \mu_B$ の非磁性状態であるのに対し、2 価状態では $S = 7/2, L = 0, J = 7/2$ であり飽和磁気モーメントは $7 \mu_B$ である。 Eu では、 Ce や Sm 等と比較し価数状態間の磁気モーメントの差が大きいため、磁場を印加した際の Zeeman エネルギーの利得が他元素の価数揺動系よりも大きいことが特徴である。 Eu 化合物における価数揺動は、 EuCu_2Si_2 [19], EuIr_2Si_2 [20], EuPd_2Si_2 [21] 等で報告されている。

価数揺動を示す Eu 化合物 EuIr_2Si_2 を例に、価数揺動状態における物理量の温度変化と、価数状態の変化に対する物理量の応答を説明する。 EuIr_2Si_2 は、室温で価数揺動状態にあることが知られている [20, 22]。この物質の帯磁率 χ の温度変化は、図 1.5 に示すように、Curie 則に従う Eu^{2+} と van Vleck 常磁性による温度に依存しない小さな帯磁率のみを持つ Eu^{3+} の中間の値を持ち、低温まで磁気秩序を示す転移は見られない。測定された帯磁率を Eu^{2+} と Eu^{3+} の帯磁率へ内挿して価数を評価すると、室温で約 2.3 価から 4.2 K において約 2.8 価まで変化する [20]。

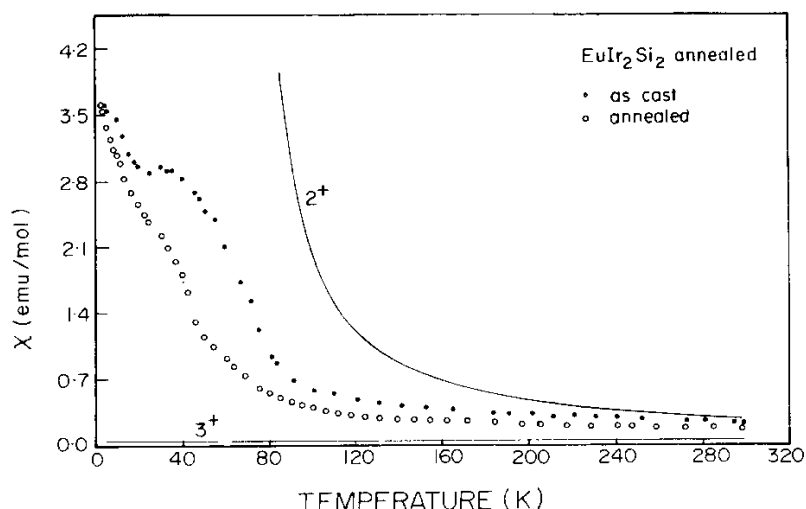


図 1.5 EuIr_2Si_2 における帯磁率の温度変化。●と○は熱処理条件の異なる試料である。実線は、 Eu^{2+} および Eu^{3+} 自由イオンに対する計算から得られた帯磁率である。文献 [22] より転載。

1.5 希土類価数揺動物質の微視的な価数評価手法

ここまでに紹介したように、価数揺動を示す希土類化合物では、磁化、帯磁率、電気抵抗率などに異常が現れ、整数価数を持つ物質とは異なる振る舞いが見られる。これらの価数揺動系では、 c - f 混成による $4f$ 電子数変化、即ち価数の変化が特徴的な物性の発現に重要な役割を担う。 $4f$ 電子数の変化を直接評価できる微視的実験手法を用いれば、巨視的物性と価数状態の変化を対応づけて議論することが可能になる。 $4f$ 軌道は原子の内殻に存在するため、内殻電子を励起できる X 線領域の光を用いた分光法が有用であり、価数揺動系の研究において代表的な手法として、X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) および X 線発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy, XES) 等が行われてきた。また、原子核の状態変化から間接的に $4f$ 電子状態を観測するメスバウアー (Mössbauer) 分光も、実験可能な放射性同位体が存在する Eu および Sm において行われている。

XAS では、原子に入射した X 線により、内殻にある電子が閉殻でない軌道へと遷移する。内殻は完全に占有されていると見なせるから、吸収強度は遷移先の軌道 (終状態) の非占有状態数に比例する。スペクトルは電子の束縛エネルギー近傍にピーク構造 (吸収端) を持つ形状となり、価数揺動系では価数状態毎に吸収端のエネルギーが異なることから、ダブルピーク構造を示す。

XPS は、内殻電子の束縛エネルギー以上のエネルギーを持つ光子による、電子の真空準

位への励起を用いるもので、内殻占有状態 (始状態) の状態密度に比例した信号が得られる。希土類系においては、 $4f$ 電子のバンド構造を調べる等に有用である。

XES では、X 線吸収で内殻電子が励起された状態からの緩和過程で放出される X 線を分光するもので、2 次の光学過程である。励起過程に関わる情報に加えて、緩和過程における内殻占有状態の情報も得られることになる。吸収端近傍の X 線による共鳴吸収を用いる場合 (RXES) は中間状態が XAS と等価であり、それよりも高エネルギーの入射光を用いる場合の中間状態は XPS と等価である。共鳴領域の XES では、価数揺動系において XAS と類似の 2 ピーク構造が現れる [23]。

この他、 γ 線が固体中の原子核に入射した際に、反跳せずに吸収される現象を用いたメスバウアー分光も行われている。この手法には、 γ 線を放出する励起準位を持つ核種が必要であり、希土類価数揺動系では ^{151}Eu 核を用いた Eu 化合物もしくは ^{149}Sm 核を用いた Sm 化合物の研究が主に行われている。メスバウアー分光では、電子状態の変化が原子核とのクーロン相互作用を通じて原子核のエネルギー準位に与える変化を利用する。希土類の価数揺動系では、価数の変化が γ 線吸収スペクトルにおけるピークの同位体シフト (Isomer Shift) として観測される。メスバウアー分光の時間スケールは 10^{-11} s のオーダーであり、価数揺動の典型的な時間スケール 10^{-13} s より遅いため、価数毎に分離したピークではなく、ブロードなピークとして観測される。

1.6 希土類化合物の XAS

前節で紹介したように、希土類化合物において、希土類元素の $4f$ 電子状態を調べる事が可能な手法は複数存在する。それらのなかで、XAS は、光子により電子を励起する過程である 1 次の光学過程で信号強度が大きいこと、エネルギー分解に磁場を利用する XPS と異なり試料に磁場を印加した測定が可能であること、元素・軌道選択性があることなどから、本研究では XAS を用いた実験を行った。

XAS では、原子の内殻にある電子が X 線領域のエネルギーを持つ光子の吸収により励起され、内殻占有軌道から非占有軌道への遷移が起こり、Clebsch-Gordon 係数で決定される遷移確率と遷移の終状態の非占有状態数の積に比例する信号が得られる。即ち、スペクトルは遷移の終状態の情報を反映する [24]。X 線吸収による電子の状態間遷移は、光子エネルギーが状態間の準位差を超えたとき発生するが、両者が一致するエネルギーではスペクトル上に吸収端と呼ばれるピーク構造が現れる。それらは、始状態の主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ に対応する原子殻名を用いて、それぞれ K, L, M, \dots 吸収端とよぶ。さらに内殻始状態におけるスピン軌道相互作用で分裂した状態に対し、方位量子数 l の小さいもの、 l が同じ状態では全角運動量 j が小さいものの順に添え字に番号を振り、例えば L 殻の $2s, 2p_{1/2}$ および $2p_{3/2}$ を始状態とするものをそれぞれ L_1, L_2 および L_3 吸収端のよう

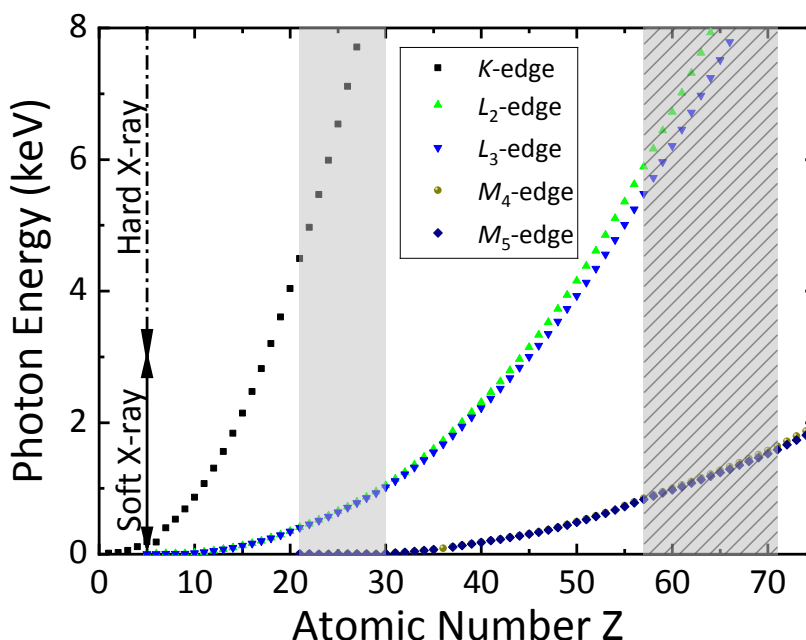


図 1.6 X 線吸収端エネルギーの原子番号 Z 依存性。灰色部は $3d$ 遷移金属元素、網掛け部は $4f$ 希土類元素を表す。文献 25 のデータを用いて作成した。

に呼ぶ。

吸収端のエネルギーは遷移に関わる軌道に依存するが、同じ軌道間の遷移であっても図 1.6 に示したように元素ごとに固有の値をとる [25]。すなわち、X 線のエネルギーを選ぶことで、元素・軌道選択的な測定が可能である。主な磁性元素の XAS では、 $3d$ 遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端 ($2p \rightarrow 3d$ 遷移) および K 吸収端 ($1s \rightarrow 4p$ 遷移)、希土類元素の $M_{4,5}$ 吸収端 ($3d \rightarrow 4f$ 遷移) および $L_{2,3}$ 吸収端 ($2p \rightarrow 5d$ 遷移) が用いられる。硬 X 線 (> 3 keV) 領域には $3d$ 遷移金属元素の K 吸収端や希土類元素の $L_{2,3}$ 吸収端が存在し、軟 X 線 (< 3 keV) 領域には $3d$ 遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端や希土類元素の $M_{4,5}$ 吸収端が存在する。XAS では遷移の終状態となる軌道の情報が得られるから、これらの磁性元素において軟 X 線領域のエネルギーで測定を行えば、磁性を担う軌道を直接観測することが可能となる。

希土類元素を含む物質の XAS に着目すると、軟 X 線領域にある $M_{4,5}$ 吸収端では、希土類の磁性を担う $4f$ 軌道が終状態である、軟 X 線では表面敏感であるという特徴があり、一方で透過能が小さく光源から試料空間まで超高真空が求められる。硬 X 線領域の $L_{2,3}$ 吸収端では、希土類の $5d$ 軌道が終状態である、透過長が大きくバルク測定であるという特徴がある。硬 X 線では、試料周囲に超高真空は不要で、実験環境の制約が少ない。

通常の XAS では、終状態の磁気偏極に関する情報は得られないが、左右円偏光 X 線に対する吸収強度の差分を利用する、X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism,

XMCD) 測定を用いれば、磁気偏極の情報が得ることができる。X 線吸収による遷移確率は、電子のスピンと円偏光の向き (ヘリシティ) に依存することから、遷移の終状態においてスピン偏極がある場合、それに依存して左右円偏光の吸収強度が変化する。そのため、左右の円偏光に対する吸収スペクトルを測定し、それらの差分を取ると、終状態の磁気偏極を反映したスペクトルを得ることができる。

XAS は、当初 X 線管などの実験室光源を用いた研究が行われた。希土類価数揺動系においては SmB_6 [26], EuCu_2Si_2 [27] や YbCu_2Si_2 [27] 等多数の物質で報告されている。例えば EuCu_2Si_2 において Hatwar らによって行われた L_3 -吸収端の XAS では、価数揺動状態であることに対応して、2 つのピークを持つスペクトルが観測されており、他物質との比較から低エネルギー側ピークが Eu^{2+} 、高エネルギー側のピークが Eu^{3+} の寄与である [27]。300 K におけるスペクトルに対し、77 K では非磁性の 3 価成分が増加しており、この傾向は帯磁率が低温で Eu^{3+} の値に近づくことと整合するものである。

XAS を含めた X 線分光技術は、放射光が利用可能になった 1970 年代後半から飛躍的に発展した。放射光光源は、蓄積リングと呼ばれる円形加速器の中で電子を周回させ、電子軌道が曲げられる際に放出される光を、光源として積極的に用いるものである。放射光は、従来の実験室光源と比較して高い強度を持つこと、X 線領域で波長が可変であること、高い偏極度を持つ偏光が利用可能であることが特徴である。高強度である点に関して、放射光では、単位時間あたりの光子数で決まる光子束 (photon flux) が X 線管と比較して 5 桁から 10 桁程度大きく、放射光を用いることで実験室光源と比べ露光時間を大幅に短縮可能である。さらに、露光時間が短くすむことから、パルス磁場のような短時間の外場を用いた実験を行うことも可能になる。また、放射光は幅広い波長を利用できることも特徴であり、蓄積リングの曲線部に設置された偏向磁石で電子軌道が曲げられた際に発生する放射光では、X 線領域に渡る白色光が得られる。さらに、アンジュレータと呼ばれる磁石列を周期的に並べた光源では、特定の波長にピークを持つ高強度の準単色光が利用可能である。そのほか、放射光では X 線領域で偏光が利用可能である事も特徴である。偏向磁石による光源では、電子の周回軌道面内で直線偏光、軌道面に対し上下に外れた方向では楕円偏光が得られる。さらに、アンジュレータ光源を用いれば、直線偏光、円偏光共にほぼ完全な偏光を選択的に作り出すことが可能である。この他、高エネルギー側の硬 X 線領域では、偏光子や移相子と呼ばれる光学素子を用いた偏光状態の変換による直線偏光、円偏光も用いられている。

放射光 X 線により、高強度でかつほぼ完全な円偏光が利用可能になったことで、XMCD 測定が利用されるようになった。希土類価数揺動系における初期の XMCD 測定の例として、 $T_c = 240$ K 以下で強磁性を示す価数揺動物質 CeFe_2 の測定がある [28]。この実験では、Ce $2p$ - $5d$ 遷移を観測する L_3 吸収端で行われ、XAS スペクトルに価数揺動系に特徴的なダブルピーク構造が見られると共に、XMCD スペクトルにもダブルピークが観測さ

れている。この XMCD 信号の起源は、Ce 4*f* 状態の磁気偏極ではなく Fe 3*d* バンドのスピン偏極が、Ce 5*d* 状態との混成により生じたと説明されている [29]。また、主に Ce が磁性を担っている常磁性の価数揺動物質 CePd₃ の L_{2,3} 吸収端 XAS・XMCD では、L₂ 端のみ Ce の磁化に対応する吸収の 1% 程度の小さな XMCD が観測されているが、L₃ 端はバックグラウンドと分離できない程度に小さいことが報告されている [29]。

1.7 放射光 XAS・XMCD 測定における強磁場技術

前節で例示した CePd₃ をはじめとして、希土類価数揺動物質は常磁性であるものが多く、それらの物質で XMCD 測定による磁性研究を行うためには、強い磁場を印加することで磁気偏極を強く誘起する必要がある。また、磁場で誘起される相転移に伴う 4*f* 電子状態変化を XAS および XMCD で捉えるためには、強磁場との組合せが不可欠である。強磁場発生技術には種々の手法が存在するが、放射光施設に導入するには光源に影響を及ぼさないようにすることはもちろん、複雑な分光器と組み合わせが可能であることが条件となる。次の小節では、まず種々の強磁場発生手法を紹介し、続いて放射光 XAS・XMCD 測定のための強磁場発生装置の発展と現状を述べる。

1.7.1 強磁場発生技術

永久磁石で発生可能な磁場は最大でもおよそ 1 T 程度に限られ、それ以上の強磁場は一般にコイルに大電流を流すことによって発生させる。強磁場発生装置には、コイルの線材、構造及び使用する電源により様々な方式が存在し、測定対象や実験手法に応じて使い分けられている。磁場発生手法は、時間変化しない一定強度の磁場を発生させる定常磁場と、瞬間的に強磁場を発生させるパルス磁場に大別される。

定常磁場は、一定強度の磁場を時間的に連続して発生させるものであり、電磁石、超伝導マグネット、水冷マグネットおよび超伝導と水冷マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネット等が利用されている。電磁石は、磁極となる磁性体とコイルを組み合わせ、コイルで発生した磁場を磁極により集中させることで試料空間に強磁場を発生させる手法である [30]。磁極としては主に鉄が用いられ、鉄の磁化を利用できるため空芯コイルよりも効率よく磁場が発生でき、他の手法に対し比較的小型の電源と冷却装置で運転可能であることが利点である。一方、鉄の飽和磁化である数 T を超えると鉄心を用いる効果がなくなり、それ以上の強磁場発生には適さない。そのため、数 T までの磁場を必要とする用途に用いられ、それ以上の強磁場が必要な場合は他の方式が利用される。

超伝導マグネットは、低温で超伝導を示す NbTi や Nb₃Sn などを線材とした空芯コイルを、超伝導転移温度以下に冷却して利用するものである。コイルにおいてジュール熱に

よるエネルギーの消費がないため、励磁に必要なエネルギーが常伝導コイルを用いる場合と比較して大幅に小さくできることが利点である。また、永久電流モードで運転することで、磁場発生に必要な電力をほぼゼロとすることも可能である。コイルの冷却には液体ヘリウムを用いる場合が多いが、近年は電流リードに熱伝導の小さな高温超伝導体を用いて熱侵入を抑えることで、寒剤を使用せず冷凍機のみで運転可能な無冷媒超伝導マグネットも実用化されている。発生可能な磁場は、超伝導材料の臨界磁場と臨界電流によって制限され、市販のもので 20 T 程度であり、強磁場実験施設で用いられる最先端のものでは無冷媒型で 25 T, 寒剤を用いるもので 32 T が達成されている [31–33]。

超伝導マグネットでは到達できない強磁場領域では、常伝導の導体による水冷式のマグネットが用いられる。代表的な水冷磁石はビッター方式と呼ばれる形状を持ち、多数の水冷用の穴が開いたビッター板を絶縁板とともにらせん状に積み重ねてコイルを形成する。材料としては、硬銅やアルミナ強化銅、銅銀合金などが用いられる。水冷マグネットでは、磁場を発生させるためには外部から大電流を供給し続ける必要がある。また、供給した電力はコイルでジュール熱に変わるため、それに見合った大容量の冷却装置が必要である。水冷磁石では 30–35 T 程度の磁石が実用化されており、最先端のもので 41 T である [31, 34]。

さらに強い磁場を発生させる方式として、水冷マグネットと超伝導マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットが存在する。これは、内層に水冷マグネット、外層に超伝導マグネットを配した多層構造のマグネットで、大口径の超伝導マグネットでは 10–20 T 程度の磁場を発生させて磁場を底上げし、超伝導材料が使えない強磁場領域を水冷マグネットに担わせることで、最大磁場の向上と水冷マグネットによる電力消費の低減を図る方式である。最大磁場は 45 T までが実現されている [35]。水冷マグネットやハイブリッドマグネットによる定常磁場の発生には、数 MW から数 10 MW の強力な電源装置と冷却装置の両方が必要なため、世界的にも数カ所のみで可能である [31]。

このように、定常強磁場を発生させる場合、磁場発生に伴ってコイルにかかるマクスウェル応力に加え、超伝導マグネットの場合は臨界磁場および臨界電流で最大磁場が制限され、水冷やハイブリッドマグネットの場合、電力と発熱により実用的な発生磁場に制限が生じる。一方、常伝導線材のコイルを用い強磁場を短時間だけ発生させるパルス磁場では、電力と発熱の問題は比較的容易に克服できる。すなわち、電力は要求する最大磁場とパルス幅に見合ったエネルギーをコンデンサやフライホイールを用いて蓄積し、瞬間的に放出すればよく、発熱は投入エネルギーをコイルの熱容量に見合った値とし、冷却時間を充分にとることで解決できる。パルス磁場では、主にマクスウェル応力によるコイルの変形や破壊が最大磁場を制約する。パルス強磁場発生のアプローチとして、応力に耐えられる構造のコイルを作製し、それを繰り返し用いる非破壊型パルス磁場と、マクスウェル応力に耐えられる材料が存在しない 100 T 超の領域において、磁場発生の際にコイルが破

壊されることを前提とする破壊型パルス磁場が存在する。

非破壊型パルス磁場では、強磁場発生に伴うマクスウェル応力に耐えるマグネット設計が必要である。応力の大きさは磁場の 2 乗に比例し、コイルの軸方向を圧縮し径方向を拡張するように作用する。そのため、高強度の線材を利用し、コイルの構造や補強の方法を工夫した種々のパルスマグネットが作製されている。線材は、通常の銅 (引っ張り強度約 400 MPa) のほか、高強度の銅銀合金線 (引っ張り強度約 1 GPa) などが利用される [31]。コイルの構造は、30 T 程度までは FRP などで作製したボビンに線材をエポキシ樹脂を塗布しながら巻くことで実現可能であるが、それ以上の強磁場では、補強用の繊維とともに線材を巻き込む方法や、コイル外周を補強用リングにより支える方法などが用いられる。

破壊型パルス磁場では、マクスウェル応力に耐えられる材料が存在しない 100 T 以上の領域では必須の方法であり、コイルは 1 回の磁場発生で破壊されることを前提とした設計となる。この方法では、コイルが破壊される前に最大磁場に到達して物性測定を終える必要があるため、パルス幅は μm オーダーのショートパルスとなる。主な手法として、銅製の 1 巻きのコイルに高速に大電流を流すことで強磁場を発生させる一巻きコイル法があり、300 T 程度までの磁場発生が可能である [31]。この手法では、コイルは外周に広がるため、コイル内の試料を破壊しない実験が可能である。さらに強磁場では、電磁濃縮法が用いられる。これは、導体リング内部にあらかじめ磁束を導入し、電磁力によってリングを急速に縮めることで、磁束を空間的に圧縮して大きな磁束密度を得るものである。現在、この手法による最大磁場として 1200 T が報告されている [36]。

1.7.2 放射光 XAS・XMCD 実験における強磁場技術の発展

放射光を用いた XAS 実験が行われ始めた当初は、永久磁石や電磁石により磁場を印加することで実験が行われていた。印加可能な磁場は最大で数 T であり、測定対象は低磁場で大きな磁気偏極が誘起できる強磁性体が中心であった。その後、超伝導磁石の技術が発展し、放射光施設のビームラインに組み込まれるようになると、10 T 程度の強磁場での吸収分光実験が行えるようになった。価数揺動系への適用としては、Kappler らによって行われた CePd_3 に対する実験が挙げられる [37]。この実験では、XMCD の 8 T までの磁場依存性を測定しており、磁化の立ち上がりを捉えることに成功している。

強磁場により磁気偏極を誘起できれば、常磁性体や反強磁性体にも XMCD 測定を適用することが可能になる。また、磁場誘起相転移の研究へ XAS・XMCD 測定を応用するためにも、強磁場の印加が必要である。しかし、価数変化を誘起するには、数 10 T 以上の磁場が必要な物質が多く、実験技術上困難であった。放射光施設に強磁場マグネットを導入する場合、磁場発生を最優先にできる強磁場施設と異なり、ビームラインに設置可能な大きさの制約、電源や冷却設備の確保の他、漏洩磁束が蓄積リング上の電子軌道や真空、

光学系の制御装置に影響しないよう配慮する必要がある。

放射光施設では、17 T までの磁場領域では超伝導マグネットを用いた定常磁場装置が導入されているが [38]、それ以上の磁場領域ではパルス磁場を用いた実験が必須である。パルス磁場では、常伝導強磁場マグネットの技術的困難である発熱とローレンツ力による応力を考えるが、冷却は定常磁場ほど決定的な制約にはならない。

放射光施設へのパルス磁場装置の導入は、2005 年に X 線回折実験用として行われ、磁場により誘起される $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の絶縁体—金属転移と、 YbInCu_4 の価数転移における格子変形を捉えることに成功した [39]。その後、分光実験にもパルス磁場技術が導入され、2007 年に松田らにより、硬 X 線ビームライン SPring-8 BL22XU において、最大 41 T までの磁場を印加して XAS を測定し、 YbInCu_4 において磁場誘起価数転移に伴う価数変化を捉えることに成功している [40]。これは、価数揺動物質 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ における XMCD 測定にも応用されている [41]。また、European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) においても、2007 年に Mathon らにより硬 X 線ビームライン ID24 にパルス磁場が導入され、26 T までの測定に成功した。現在は最大エネルギー 4 kJ、パルス幅約 50 μs のミニコイルと、エネルギー 1 MJ、パルス幅約 20 ms のコイルが導入されており、最大磁場は共に 30 T である [42]。軟 X 線ビームラインでは、2011 年に中村らが SPring-8 BL25SU にて、21 T までのパルス磁場下で CoFe/MnIr 多層膜における XMCD 測定により、元素選択的磁化を評価することに成功している [43]。この実験は、東北大学と SPring-8 BL25SU の軟 X 線分光チームとの共同研究で導入されたものである。

現在、8 T 以上の強磁場下で XMCD 測定が可能な放射光施設をビームライン毎に表 1.2 に示す。硬 X 線 ($> 3 \text{ keV}$) では ESRF ID12 において超伝導マグネットを用いた定常磁場で 17 T までの実験が可能であり [38]、パルス磁場では SPring-8 BL39XU にて 42 T までの実験が報告されている [44,45]。一方、軟 X 線 ($< 3 \text{ keV}$) では Diamond Light Source (DLS) において定常磁場で 14 T [46,47]、パルス磁場では SPring-8 において 41 T までの実験が可能である。ところが、試料位置における最低温度に着目すると、硬 X 線では 2 K までの強磁場実験が可能であり、40 T, 2 K の低温強磁場環境下で Ce, Yb 化合物など極低温で磁場誘起相転移を示す物質の XMCD が報告されているのに対し [44,45]、軟 X 線では 15 T 以上の強磁場では 8 K までに留まっている。

軟 X 線領域の分光実験には 10^{-7} Pa 程度の超高真空が必要であるため、超高真空を要しない硬 X 線の場合よりも装置デザインに制約が多く、低温環境の整備は難しい。一方、希土類元素への応用を考えた場合、軟 X 線では希土類の $4f$ 軌道が直接観測できることが、希土類 $5d$ 軌道を観測する硬 X 線と比較した利点である。そのため、軟 X 線 XAS・XMCD 実験を強磁場低温環境で行うことが可能になれば、希土類化合物が低温で示す、磁場で誘起される相転移に伴う $4f$ 電子状態の変化を解明する強力な手法となり得る。

表 1.2 世界の主な放射光施設における、XMCD 測定を 8 T 以上の磁場で実施可能な施設の一覧。マグネット方式における SCM は、超伝導マグネットによる定常磁場を表す。

放射光施設	ビームライン	光子エネルギー (keV)	試料最低温 (K)	マグネット方式	最大磁場 (T)	文献
SPring-8	BL23SU	0.37–2.0	4.5	SCM	10	[48]
SPring-8	BL25SU	0.2–2.0	8	パルス	41	[5, 49]
SPring-8	BL39XU	5–37	1.8	SCM, パルス	10, 42	[44, 45, 48]
ESRF	ID12	2–15	2	SCM	17	[38]
ESRF	ID24	5–27	4	パルス	30	[42]
ESRF	ID32	0.4–1.6	6	SCM	9	[50, 51]
DLS	I10	0.4–2.0	3	SCM	14	[47]

1.8 本研究の目的

ここまで述べてきたように、希土類化合物における多様な磁性は c - f 混成による多体効果が本質的であり、価数揺動は c - f 混成が強く $4f$ 電子数変化が現れる代表的な例である。その理解のためには、 $4f$ 電子状態の変化と磁化の変化を対応づけて観測することが可能な軟 X 線領域の強磁場 XAS・XMCD 測定が有用である。一方、この手法は現在最低温度が 8 K であることから、極低温でのみ磁場誘起相が現れる物質には適用できない。そこで、本研究の目的を以下のように設定した。

1. 軟 X 線強磁場 XAS・XMCD が適用可能な対象を拡大するため、現在 8 K である最低温度を 2 K 以下へと低温化する。
2. 1 で開発した装置を、極低温でのみ磁化の跳びを伴う転移 (メタ磁性転移) を示す CeRu_2Si_2 へ応用し、従来の装置では観測できなかった、メタ磁性に伴う $4f$ 磁気モーメントの変化を XMCD 測定で明らかにする。
3. 価数揺動物質 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ において、価数変化を伴う磁場誘起相転移における価数変化と磁気モーメントの変化を、軟 X 線領域の強磁場 XAS・XMCD を用いて解明する。

以下、第 2 章で XAS および XMCD の原理を説明した後、現在 SPring-8 BL25SU で利用可能な強磁場軟 X 線分光装置の解説を行い、上記の目的 1 における低温実験装置開発について述べる。第 3 章では、本研究で開発した装置の実証実験として、 CeRu_2Si_2 の低温強磁場 XAS・XMCD 実験の結果を述べる。まず、低温ゼロ磁場において測定可能であることを示し、続いて低温強磁場測定の結果を示し、最後に先行研究との比較と今回開発した装置の課題点を議論する。第 4 章では、Eu を含む価数揺動物質の先行研究を紹介し、

それらの課題を述べ、目的 3 における $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の軟 X 線強磁場 XAS・XMCD 実験の結果を議論する。第 5 章で本研究で得られた知見の総括を述べる。

第 2 章

パルス強磁場軟 X 線磁気円二色性 の実験手法と低温化開発

本研究では、希土類化合物における $4f$ 電子状態変化を観測するための微視的実験手法として、軟 X 線領域の XAS および XMCD 測定をパルス磁場下で行う手法を用いた。さらに、この手法を低エネルギーの相互作用を持つ系へと適用可能にするため、約 2 K の極低温と強磁場を両立可能な装置の開発を行った。

本章では、まず XAS および XMCD の測定原理を解説する。続いて、XAS および XMCD とパルス強磁場を組み合わせる上での課題と装置の例を示す。続いて、現在 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU に整備されているパルス磁場 XMCD 装置の構造と性能を解説する。その後、パルス強磁場と極低温を両立させる上の課題を示し、それを解決するための装置開発について説明し、性能試験の結果を述べる。

2.1 XAS および XMCD の測定原理

光が物質に入射すると、電子との相互作用により散乱や吸収が起きる。図 2.1 に示すように、X 線領域のエネルギーを持つ光では、原子の内殻に束縛された電子の状態間遷移や真空への光電子としての放出が起きる [24]。これらの光学遷移過程において、光吸収の強度を測定する手法が XAS であり、放出された光電子のエネルギーを測定する手法が XPS である。

XAS では、原子の内殻にある電子が、それより高いエネルギーを持った非占有電子状態へと励起される過程が観測される。内殻始状態ははじめ完全に占有されている原子的な準位であると扱えるから、吸収スペクトルは終状態となる非占有状態を反映した形状を示す。この光学過程は、電磁場による電子状態間の遷移として記述される。以下、文献 52, 53 に沿って、XAS における光学過程を説明する。電子が、始状態 ψ_i から電磁場との

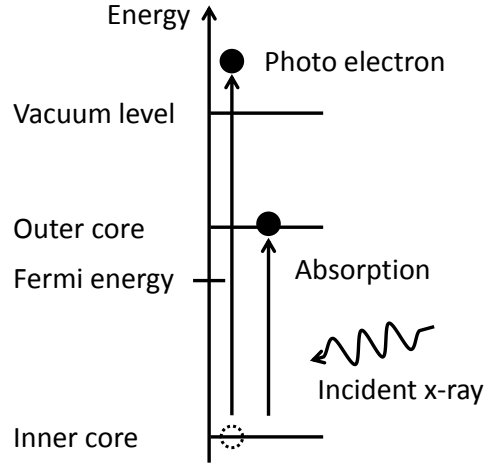


図 2.1 X 線による内殻励起分光における光学遷移の模式図。入射 X 線が持つエネルギーにより、内殻電子が励起される。状態間遷移を観測するものが吸収分光、光電子として放出された電子を観測するものが光電子分光である。

相互作用により終状態 ψ_f に遷移する場合を考える。系全体のハミルトニアン \mathcal{H} は、電子の無摂動のハミルトニアン \mathcal{H}_0 および電磁場との相互作用による摂動ハミルトニアン \mathcal{H}_{int} の和として、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (2.1)$$

と表せる。ここで、 \mathcal{H}_0 は、

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 \mathbf{p} と \mathbf{r} はそれぞれ電子の運動量と座標の演算子であり、式 (2.2) 第 1 項および第 2 項はそれぞれ電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを表す。電磁場との相互作用 \mathcal{H}_{int} を表現するには、電磁場のベクトルポテンシャル

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} (a_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (2.3)$$

を導入すると便利である [53]。ここで、 $a_{\mathbf{k}, \lambda}$ と $a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$ はそれぞれ光子の消滅および生成演算子であり、 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}$ は電磁場の偏極方向の単位ベクトル ($\lambda = 1, 2$) で、電磁波の波数ベクトル \mathbf{k} に対して $\mathbf{k} \perp \mathbf{e}_{\mathbf{k}, 1}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{e}_{\mathbf{k}, 2}$ および $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, 1} \perp \mathbf{e}_{\mathbf{k}, 2}$ である。これを用いて \mathcal{H}_{int} は、

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.4)$$

と表せる [52]。運動量演算子 \mathbf{p} と \mathbf{A} の交換関係 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$ を用いると、

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{2m} (-i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.5)$$

と変形できる。ここで、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は、電磁場のスカラーポテンシャルを ϕ 、任意のスカラー関数を u として、ゲージ変換

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla u \quad (2.6)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.7)$$

により新しい電磁ポテンシャル \mathbf{A}' および ϕ' を決めたとき、変換前後で電場 \mathbf{E} および磁場 \mathbf{B} が不変であることが要請される (ゲージ不変性) [54]。そこで、クーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いると、式 (2.5) は

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.8)$$

と変形できる [52]。

\mathcal{H}_{int} で表される相互作用により、電子が状態 ψ_i から ψ_f へと遷移するとき、その確率 W は Fermi の黄金律

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \mathcal{H}_{\text{int}} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.9)$$

を用いて求めることができる [53]。ここで、 E_i, E_f および $\hbar\omega$ は、それぞれ遷移の始状態、終状態および入射光子のエネルギーを表す。いま、電子が光子 1 個を吸収して ψ_i から ψ_f へと遷移する 1 光子過程に着目すると、 \mathcal{H}_{int} において光子の消滅演算子 $a_{\mathbf{k},\lambda}$ を 1 個含む項だけが寄与し、この過程における遷移確率は、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} A_0 |\langle \psi_f | a_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.10)$$

と表される。ここで、 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ を $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 0$ 周りで Taylor 展開すると、

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (2.11)$$

となる。X 線領域のエネルギーを持つ光子では $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ は小さく、例えば 10 keV において 10^{-2} 程度であるから、式 (2.11) の第 1 項をとった電気双極子遷移が主要な寄与をもたらす [53]。電気双極子遷移において、式 (2.10) の行列要素のうち有限の値を持つものは、方位量子数 l 、磁気量子数 m_l およびスピン磁気量子数 m_s に対し、 ψ_i および ψ_f における各量子数の差が、

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.12)$$

$$\Delta m_l = \pm 1 \quad (2.13)$$

$$\Delta m_s = 0 \quad (2.14)$$

のときに限られる。これらが、XAS における選択則である。

続いて、XMCD の原理を説明する。XMCD は、左右円偏光に対する吸収係数が、物質の磁気状態に依存して異なる現象である。以下に、XMCD により物質のミクロな磁化が

測定できる原理を説明する。XMCD では円偏光の取り扱いが本質的に必要となるため、まずその向きを定義する。ここでは、電磁波の伝搬方向に向いた波数ベクトル \mathbf{k} の方向を z 軸とし、右円偏光を電磁波の進行方向に対して電場 \mathbf{E} が右ねじ回転方向、すなわち x - y 平面内で時計回りに回転する場合と定義する [24]。左円偏光はその逆に \mathbf{E} が左ねじ回転する場合と定義する。この定義のもとで電場 \mathbf{E} を書き下すと、右円偏光と左円偏光はそれぞれ

$$\mathbf{E}_{\text{rcp}} = E_0 \{ \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \mathbf{e}_x + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \mathbf{e}_y \}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{E}_{\text{lcp}} = E_0 \{ \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \mathbf{e}_x - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \mathbf{e}_y \} \quad (2.16)$$

と表される。左右円偏光の光子の角運動量を \mathbf{k} 方向へ射影したものをヘリシティ h と呼び、右円偏光で $h = +1$ 、左円偏光で $h = -1$ と定義される。円偏光による電気双極子遷移では、磁気量子数 m_l の変化がヘリシティに対応し、選択則 (2.13) は、

$$\Delta m_l = h \quad (2.17)$$

と表される。すなわち、 m_l が 1 増加する遷移と 1 減少する遷移が、光子のヘリシティにより選択的に観測される。

続いて、XMCD が物質の磁気偏極を反映する原理を、文献 24 に沿って、最も簡単な場合である $2p \rightarrow 4s$ 遷移を例として説明する。図 2.2 は $2p \rightarrow 4s$ XMCD で起こる内殻励起を量子数で整理した模式図である。角運動量の量子化軸は、磁化 \mathbf{M} と反対向きを正とする。 $2p$ 準位は、スピン軌道相互作用により全角運動量 j で指定される $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ 軌道に分裂しており、さらに $2p_{3/2}$ 軌道は j に対する磁気量子数 m_j で整理すると $m_j = 3/2, 1/2, -1/2$ および $-3/2$ の 4 状態、 $2p_{1/2}$ 軌道は $m_j = 1/2$ および $-1/2$ の 2 状態が存在する。図 2.2 の実線は X 線の右円偏光、破線は左円偏光による遷移を示す。選択則 (2.12), (2.14) および (2.17) より許容な遷移は、内殻の $2p_{3/2}$ 軌道から $4s$ 軌道への遷移 (L_3 吸収端) が 4 つ、 $2p_{1/2}$ 軌道から $4s$ 軌道への遷移 (L_2 吸収端) が 2 つである。なお、 $2s \rightarrow 4s$ 遷移の L_1 吸収端は禁制である。内殻は光学遷移が起きる前は完全に占有されているので始状態の占有率は 1 であり、遷移強度は、各々の遷移における遷移確率と終状態の占有率から決定される。

遷移確率は、始状態と終状態を Fermi の黄金律 (2.9) に代入し計算することで求められる。始状態 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の波動関数の角度部分は、角運動量の軌道成分の球面調和関数

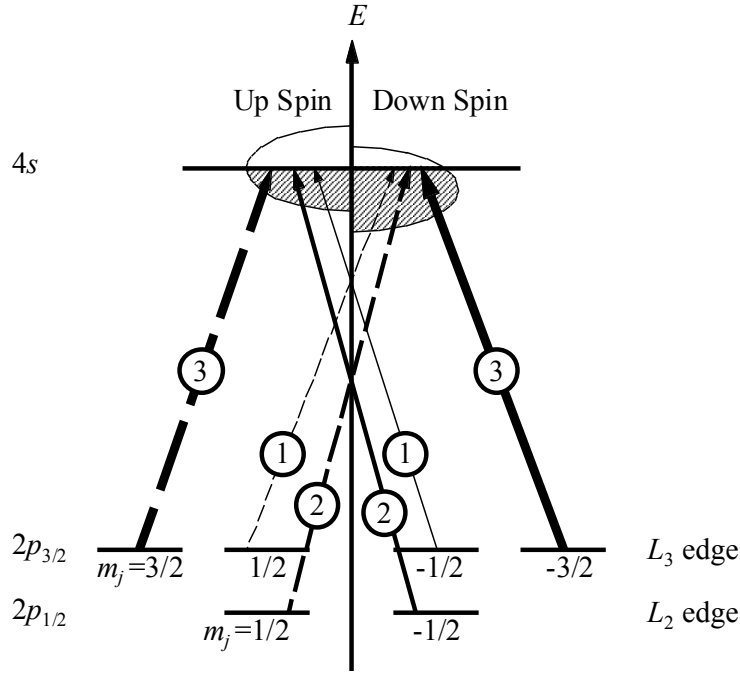


図 2.2 $2p \rightarrow 4s$ 遷移における、 L_2 及び L_3 吸収端からの許容な遷移と相対遷移確率。実線は右円偏光、破線は左円偏光の吸収による遷移を表す。ここでは $4s$ 状態を模式的なバンドとして描いてある。文献 [24] を参考に作成。

Y_l^m とスピン関数 α, β 、角運動量の合成に関する係数である Clebsh-Gordan 係数を用いて、

$$|jm_j\rangle = \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \propto Y_1^1 \alpha \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \propto \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \alpha + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^1 \beta \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle \propto \sqrt{\frac{1}{3}} Y_0^{-1} \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \beta \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{-3}{2} \right\rangle \propto \beta_1^{-1} \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \propto -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 \beta \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle \propto -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1} \alpha + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \beta \end{cases} \quad (2.18)$$

と表される [24]。終状態 $4s$ は $l = 0$ であるから、角運動量はスピンのみであり、その波動関数は

$$|jm_j\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \propto Y_0^0 \alpha \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{-1}{2} \right\rangle \propto Y_0^0 \beta \end{cases} \quad (2.19)$$

と表される。以上の 2 つの波動関数を用いて相対的な遷移確率を求めた結果を、図 2.2 中

の丸で囲んだ数字で示してある。例えば、 $2p_{3/2}$ の $m_j = 3/2$ からヘリシティ -1 の X 線によってアップスピンの状態へと遷移するときの遷移確率は、 $2p_{3/2}$ の $m_j = 1/2$ の状態からヘリシティ -1 の X 線によって $4s$ のアップスピンの状態へ遷移する確率に対して 3 倍である。終状態にスピンの偏りが無い、すなわち磁化が 0 であるときは、 $2p$ の $m_j = 3/2$ からヘリシティ -1 の吸収で $4s$ のアップスピン状態へ遷移するときと、 $2p$ の $m_j = -3/2$ からヘリシティ $+1$ の吸収で $4s$ のダウンスピン状態へ遷移するときで遷移強度は等しい。一方、有限の磁化を持つとき、 $4s$ のアップスピン状態とダウンスピン状態の占有率は異なり、遷移確率と占有率の積で決まる遷移強度にヘリシティによる差が生じ、XMCD 信号が観測される。このように、XMCD は $4s$ のアップスピン状態の非占有状態数 n_{\uparrow} とダウンスピン状態の非占有状態数 n_{\downarrow} の差として表されるスピン偏極に依存しており、 $4s$ 状態のスピン偏極の大きさを評価することができる。異なる軌道における XMCD は、当然異なるエネルギーにおける内殻励起により生じるので、X 線エネルギーを選ぶことでスピン偏極を軌道選択的に求められる。

続いて、希土類元素で重要な $3d \rightarrow 4f$ 遷移を考える。 $3d$ 内殻始状態は、スピン軌道相互作用により j で指定される $3d_{5/2}$ および $3d_{3/2}$ の 2 状態に分裂する。選択則 (2.12), (2.14) および (2.17) より、許容な遷移は表 2.1 の通りである。各遷移の強度は Clebsch-Gordon 係数から求めることができ、その結果を用いると、 $m_s = 1/2$ の場合 M_5 吸収端の各遷移確率の和はヘリシティ $+1$ の光による励起の場合が大きく、 M_4 吸収端ではヘリシティー -1 の場合が大きくなる。また、図 2.3 に示したように、許容遷移はスピンの反転に対し対称である。このことから、 $4f$ 終状態にスピン偏極がなければ XMCD 信号は 0 であり、偏極があると有限の信号が観測される。また、終状態の m_l に対する占有数が異なれば、 M_4 及び M_5 吸収端の XMCD の和が完全に打ち消されず、その和が m_l の偏極の大きさに比例する。終状態の非占有状態数 n を用いて L 吸収端の場合と同様書き下すと、 $\langle L_z \rangle$ 及び $\langle S_z \rangle$ は

$$\langle L_z \rangle = -(3n_{+3} + 2n_{+2} + n_{+1} - n_{-1} - 2n_{-2} - 3n_{-3})\hbar \quad (2.20)$$

$$\langle S_z \rangle = (n_{+3} + n_{+2} + n_{+1} + n_0 + n_{-1} + n_{-2} + n_{-3})\frac{\hbar}{2} \quad (2.21)$$

と表される。

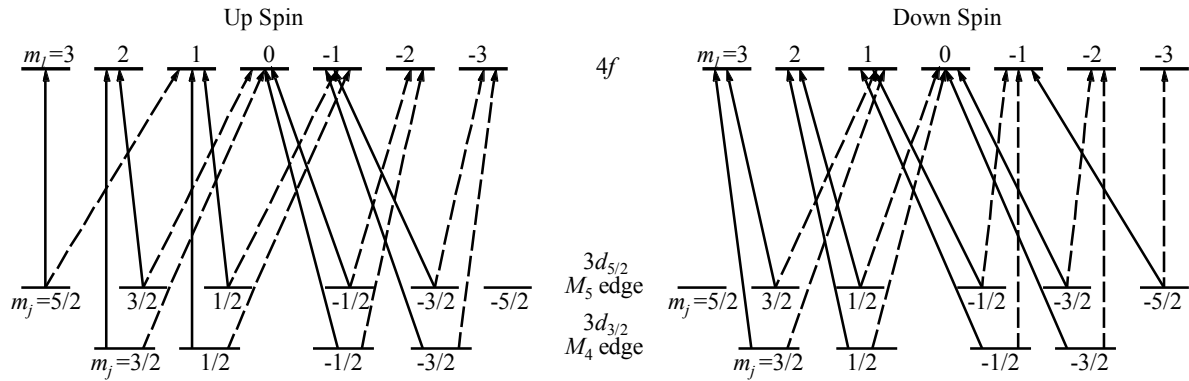
例として、 $4f^1$ 電子配置を持つ Ce^{3+} イオンを考える。 Ce^{3+} の $4f$ 軌道がアップスピン状態の $m_l = 3$ のみ占有され、他の状態は非占有であるとき、非占有状態数を書き下すと、アップスピンについて $n_{+3} = 0$ および $n_{+2} = n_{+1} = n_0 = n_{-1} = n_{-2} = n_{-3} = 1$ であり、ダウンスピンは $n_{+3} = n_{+2} = n_{+1} = n_0 = n_{-1} = n_{-2} = n_{-3} = 1$ である。軌道成分は式 (2.20) へ代入して、

$$\langle L_z \rangle = -(3 + 4 + 2 - 2 - 4 - 6)\hbar = -3\hbar \quad (2.22)$$

表 2.1 $3d \rightarrow 4f$ 遷移における、電気双極子選択則 (2.12), (2.14) および (2.17) で許容な遷移。

$3d_{5/2}$ 始状態			$4f$ 終状態	
m_j	m_l	m_s	m_l	m_l
			h_+ の場合	h_- の場合
5/2	2	1/2	3	1
3/2	2	-1/2	3	1
	1	1/2	2	0
1/2	1	-1/2	2	0
	0	1/2	1	-1
-1/2	0	-1/2	1	-1
	-1	1/2	0	-2
-3/2	-1	-1/2	0	-2
	-2	1/2	-1	-3
-5/2	-2	-1/2	-1	-3

$3d_{3/2}$ 始状態			$4f$ 終状態	
m_j	m_l	m_s	m_l	m_l
			h_+ の場合	h_- の場合
3/2	2	-1/2	3	1
	1	1/2	2	0
1/2	1	-1/2	2	0
	0	1/2	1	-1
-1/2	0	-1/2	1	-1
	-1	1/2	0	-2
-3/2	-1	-1/2	0	-2
	-2	1/2	-1	-3

図 2.3 $3d \rightarrow 4f$ 遷移における、電気双極子選択則で許容な遷移と相対遷移確率。実線はヘリシティ +1、破線はヘリシティ -1 の吸収による遷移を表す。文献 [24] の図を参考に、 $3d \rightarrow 4f$ 遷移の場合に対して整理した。

となり、スピン成分は、式 (2.21) へアップスピンの状態数は正、ダウンスピンの状態数を負にして加えると、

$$\langle S_z \rangle = -\frac{\hbar}{2} \quad (2.23)$$

となる。このように、希土類の $3d \rightarrow 4f$ 遷移の場合も $\langle L_z \rangle$ と $\langle S_z \rangle$ を分離して評価することが可能である。

ここまで説明してきたように、XMCD の強度は終状態の軌道角運動量およびスピン角運動量の情報を含んでいる。Thole らは、軌道角運動量の期待値 $\langle L_z \rangle$ と XMCD 強度との

関係を、遷移の始状態と終状態とともに原子的な準位として扱う局在モデルのもとで定式化を行い、軌道総和則と呼ばれる表式

$$\frac{\int_{j_++j_-} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{j_++j_-} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) d\omega} = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (2.24)$$

を導いた [55]。さらに、Carra らは XMCD 強度とスピン角運動量の期待値 $\langle S_z \rangle$ の関係を定式化し、スピン総和則

$$\begin{aligned} & \frac{\int_{j_+} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{j_-} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{j_++j_-} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) d\omega} \\ &= \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle \\ &+ \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle \quad (2.25) \end{aligned}$$

を提案した [56]。ここで、 c および l はそれぞれ始状態および終状態の方位量子数であり、 n は終状態のホール数、 μ_+ , μ_- および μ_0 はそれぞれ +, - ヘリシティ及び無偏光の X 線に対する吸収係数を表す。積分範囲を表す j_{\pm} は、スピン軌道相互作用で分裂した内殻始状態のペアに対し、 j_+ が多重度の大きい状態の吸収端、 j_- は多重度の小さい状態の吸収端に対応する。希土類元素の $M_{4,5}$ 吸収端では、 j_+ は M_5 吸収端、 j_- は M_4 吸収端である。左辺の分母は、左右円偏光の吸収および無偏光に対する吸収強度を用いて、MCD 強度を規格化することを表している。実際の測定では、左右円偏光の吸収測定のみを行い、 μ_0 は μ_+ および μ_- の平均で置き換えることが多い。ところで、式 (2.25) のスピン総和則には、スピン角運動量演算子の期待値 $\langle S_z \rangle$ および磁気双極子演算子の期待値 $\langle T_z \rangle$ の 2 つの未知数が含まれており、スピン磁気モーメントを決定するためには、 $\langle T_z \rangle$ の大きさを評価する必要がある。 $\langle T_z \rangle$ はスピン密度の異方性を反映し、粉末試料や多結晶試料では角度平均されて $\langle T_z \rangle = 0$ と扱うことができる。異方性がある試料の場合、面直方向の測定に加え、magic angle と呼ばれる面直軸から 54.7° 傾けた測定を行うことで $\langle S_z \rangle$ および $\langle T_z \rangle$ を決定できることが知られている [24]。

2.2 放射光 X 線分光技術

以下の節では、放射光を用いた XAS および XMCD の実験技術を解説する。放射光施設では、光源から発生した光を集光および単色化して実験装置へ導く、ビームラインと呼ばれる設備が多数設置されており、光の波長や実験手法に応じて異なる構造を持つ。X 線領域の分光ビームラインでは、物質に対する透過率が大きい硬 X 線 (約 3–100 keV) およびそれが小さい軟 X 線 (約 0.1–3 keV) では、ビームパスに要求される真空度や窓材の使用

可否から構造が大きく異なる。この節では、放射光 XAS におけるビームラインおよび実験装置を、硬 X 線および軟 X 線利用のものに分けて紹介する。

はじめに、X 線の物質に対する透過率を説明する。厚さ d で吸収係数 $\mu(E)$ の物質があるとき、それを透過する光の強度 $I(E)$ は入射強度 $I_0(E)$ に対して、

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)d} \quad (2.26)$$

で与えられる [52]。吸収係数は、1 気圧の空気に対して光子エネルギー 100 eV の場合は $\mu = 3 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ であるが、10 keV では 10^{-2} cm^{-1} である [57]。透過能は物質を透過したときに強度が $1/e$ となる距離で定義され、 $\mu(E)$ の逆数である。上記の 1 気圧の空気に対する吸収係数より、X 線の透過能はエネルギー 100 eV および 10 keV に対してそれぞれ 300 μs および 1 m であるから、低エネルギーの X 線は光路上に大気圧の空気が存在すると大きく減衰することがわかる。吸収係数は密度に依存し、気体では圧力を下げると小さくできるため、低エネルギーの X 線を用いる場合に減衰を小さくするには、光路を真空とすることが必要である。また、固体の吸収係数は物質に依存して異なるが、軟 X 線では 10^4 – 10^6 cm^{-1} 、硬 X 線では 1 – 10^3 cm^{-1} であるため、軟 X 線実験では異なる真空度の空間を区切る窓は利用できない [52]。以上の理由から、軟 X 線ビームラインでは光源から試料までを超高真空とする設計が一般的であるのに対し、硬 X 線ビームラインでは窓や大気圧の空気が光路に存在でき、装置の配置の自由度が比較的高いことが特徴である。

次に、硬 X 線および軟 X 線分光用ビームラインを具体例を挙げて紹介する。放射光硬 X 線分光用ビームラインの例として SPring-8 BL39XU を取り上げ、図 2.4 にその装置の配置を示す [58]。光源は、アンジュレータと呼ばれる、磁場の極性が周期的に反転する磁石列であり、内部を電子ビームが蛇行することで高輝度の準単色光が発生される。アンジュレータから発生した X 線は、ダイヤモンドの (111) 面を用いた結晶分光器で単色化される。その下流にあるダイヤモンド移相子とは、光の位相を変えることで偏光状態を変換するものであり、アンジュレータで発生された直線偏光がここで円偏光に変換される。高次光除去と集光のためのミラーを通った後、ビーム強度を電離箱による I_0 モニタで測定する。その下流には試料をセットした測定装置が置かれ、試料を透過した光の強度は電離箱もしくは半導体検出器で測定される。

XAS および XMCD 測定に硬 X 線ビームラインを利用する場合の特徴として、物質の透過率が大きいことから透過法による測定が可能なこと、測定装置の配置の自由度が高いことが挙げられる。透過法では、透過光強度と吸収係数が式 (2.26) で直接対応づけられるため、検出手法由来のスペクトル形状の変化が生じる心配がない。一方、蛍光法や電子収量法など他の物理量から間接的に吸収係数を求める場合、吸収係数と測定する物理量の大きさが線形に対応しない場合があり、そのような条件を避けて試料調製と測定を行う必要がある。また、硬 X 線の物質に対する透過率の高さから、ベリリウムなどの窓材により

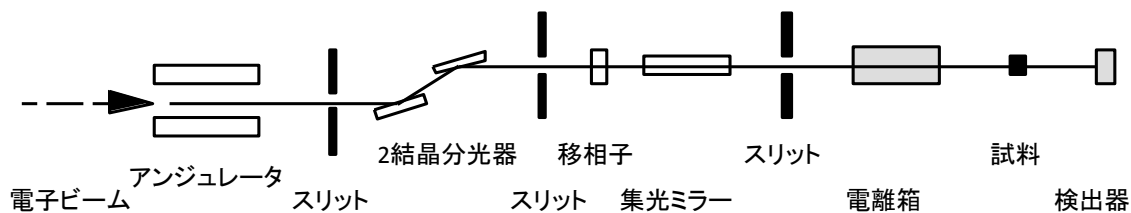


図 2.4 硬 X 線ビームライン SPring-8 BL39XU の光学系および XMCD 測定装置の模式図。文献 [58] を参考に作成。

ビームラインの超高真空と実験装置が設置されるエンドステーションを区切ることが可能であり、硬 X 線分光実験装置には高い真空度は要求されない。このように、硬 X 線領域ではエンドステーションの実験装置の構造や材料に超高真空への配慮が不要であり、極低温、強磁場、高圧の極限環境測定は軟 X 線ビームラインに先立って整備が進められた。

また、XMCD 測定をする上で重要な円偏光反転技術では、硬 X 線領域には実用的な移相子が存在し、光源に依存せず偏光を高速反転することが可能で、それと同期したロックイン検出 XMCD 測定も行われている。光源による偏光反転は約 10 Hz 程度であるのに対し、移相子を用いたものでは 100 Hz 以上の高速反転が実用化されている [59]。

一方、軟 X 線領域では、物質中の透過率が小さいため、光源から試料までを一体の超高真空環境とする必要がある。放射光施設における固体分光用ビームラインの例として、SPring-8 BL25SU を取り上げ、図 2.5 に光学系の配置の模式図を示す [49, 60, 61]。光源は、2 台のアンジュレータがそれぞれ左右円偏光の一方を発生する、ツインヘリカルアンジュレータと呼ばれる方式であり、蓄積リングから入射した電子ビームの軌道をキッカーマグネットで制御し、一方のアンジュレータからの X 線のみ軸上に取り出すことで円偏光の選択を行う。このビームラインは主に光電子分光のための高エネルギー分解能の A ブランチと、XMCD 測定のための高フラックスの B ブランチを排他利用しており、以下 B ブランチを説明する。アンジュレータから発生した光はミラーで集光された後回折格子で分光し、出射スリットへ導き単色化する。ビーム強度は SiC 薄膜を用いた I_0 モニタで測定する。実験ステーションにはパルス磁場 XMCD 装置、電磁石 XMCD 装置および集光ビームを用いたナノビーム XMCD 装置が設置されている。光源から測定装置までの光路は一体の超高真空 ($P < 10^{-7}$ Pa) となっており、実験ステーションの真空度が悪化した場合はゲートバルブによりビームパスが遮断される。このように、軟 X 線では光源から試料までの光路をすべて超高真空とする必要があり、試料を取り付ける XMCD 測定装置内部にも超高真空に配慮した設計が求められる。

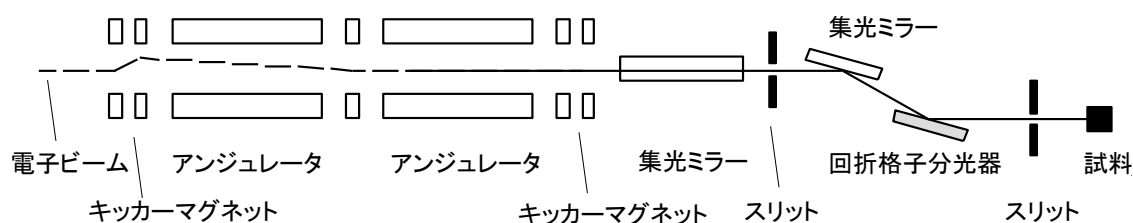


図 2.5 軟 X 線ビームライン SPring-8 BL25SU の B ブランチにおける光学系および XMCD 測定装置の模式図。文献 [49, 60, 61] を参考に作成。

2.3 軟 X 線吸収の検出手法

X 線吸収分光において、試料による X 線吸収の強度を検出する代表的な手法の模式図を図 2.6 に示す。最も基本的な測定手法は、試料を透過した X 線の強度を測定し、入射 X 線強度と比較することで吸収係数を得る透過法である。これは、硬 X 線領域では標準的な手法であるが、軟 X 線領域では吸収係数が大きく、透過法による測定が可能であるのは膜厚数 10~ 数 100 nm までの薄膜に限られる。そのため、軟 X 線を利用する場合、通常吸収強度に比例する他の現象を測定する信号検出手法が用いられる [52, 62]。代表的な手法として全電子収量法 (Total Electron Yield, TEY) および蛍光収量法が挙げられる。全電子収量法は、内殻電子が X 線吸収により励起された後、緩和する過程で生じる 2 次電子およびオージェ電子を、試料に接続した信号線を通じて電流として取り出し、その強度を測定する手法である。生じる電子の総量が試料による X 線吸収強度に比例するため、電流値が吸収強度を反映する。検出深さは電子の脱出長に依存し、数 nm 程度の表面敏感測定である [62]。検出深さが浅いことから、測定試料には清浄表面が必要である。バルク試料では、清浄表面を露出させるため真空中で試料を劈開する方法や、Ar イオンミリングにより表面を削る方法などが用いられる。なお、絶縁体の測定では、電子が放出されることで試料表面が帯電しスペクトルが歪む場合があるため、薄い金属薄膜を蒸着するなどの方法で表面に導電性を持たせることが必要である。

蛍光収量法は、X 線吸収により内殻電子が励起されてできた空孔へ電子が緩和する過程で放出される蛍光を測定するもので、蛍光の放出確率が吸収強度にほぼ比例することから、蛍光の強度を測定することで試料による X 線吸収強度を評価することができる。検出深さは軟 X 線の侵入長と蛍光の脱出長に依存し、10 nm のオーダーである [63]。蛍光収量法では、緩和過程で発生した蛍光が他の電子に吸収される自己吸収効果によりスペクトルが歪むことがあり、そのような場合には粉末試料なら希釈する、薄膜なら膜厚の小さい試料を用意するなどの対策が必要となる。

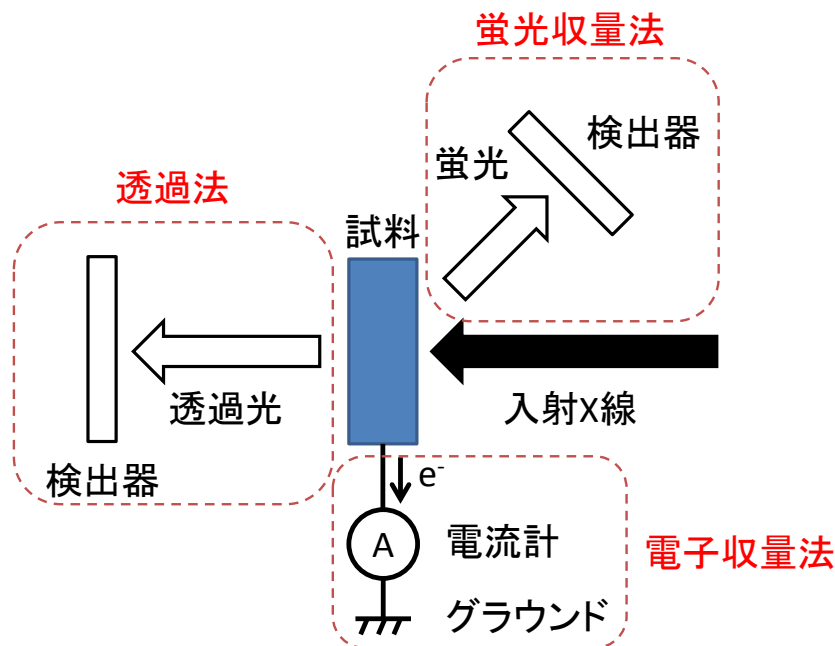


図 2.6 X 線吸収分光における代表的な信号検出手法である、透過法、蛍光収量法および電子収量法の模式図。

2.4 放射光利用実験における強磁場技術の発展

この節では、放射光 XAS・XMCD 測定を強磁場下で行う手法を解説する。放射光施設に強磁場環境を整備する場合、磁場発生を最優先に設計可能な強磁場実験施設と異なり、光源や光学系に影響を与えないことが前提であり、さらに電源や冷却手段をビームライン施設と共存させる必要がある。

放射光利用実験における磁場環境は、大規模な設備を要しない永久磁石や電磁石を利用したものが最初に整備された。測定に本質的に磁場が必要となる XMCD では、それらの磁場発生装置で磁化が誘起可能な、強磁性体の研究からまず行われてきた。最初期の XMCD 測定の例を挙げると、Chen らによる強磁性 Ni の $L_{2,3}$ 吸収 ($2p \rightarrow 3d$ 遷移) の実験では、アメリカ National Synchrotron Light Source (NSLS) の軟 X 線ビームライン Dragon において、永久磁石で試料位置に約 0.2 T の磁場を印加して測定し、吸収に対して数 % の強度の MCD 信号を得ることに成功した [64]。

永久磁石や電磁石で発生可能な磁場は高々数 T であり、それ以上の強磁場発生手法として最初に導入されたのは超伝導マグネットである。例えば、1993 年にフランス Super-ACO の軟 X 線ビームラインにおいて、Schillé らは、スプリット型超伝導マグネットにより 7 T が発生可能なセットアップを用いて、フェリ磁性体 HoCo_2 の M_5 吸収端 XMCD を報告した [65,66]。

現在、放射光施設に導入されている、XAS および XMCD 測定に利用可能な定常磁場環境では、フランス ESRF の硬 X 線ビームライン ID12 における 17 T の超伝導マグネットが最大のものである [38]。国内では、X 線回折用として、SPring-8 BL19LXU におけるスプリットペア型超伝導マグネットを試料位置に 15 T を発生可能なものが最大磁場である [67]。分光用では、SPring-8 の硬 X 線ビームライン BL39XU でスプリットペア型超伝導マグネットにより最大 10 T、軟 X 線領域では同施設の BL23SU において、ソレノイド型超伝導マグネットにより最大 10 T を印加した実験が可能である [48]。

定常強磁場では、20 T を超える強磁場を実現する超伝導マグネットは存在するが、構造が複雑で大型のマグネットとならざるを得ないため、漏洩磁束や設置場所の点から既存のビームラインへの導入は難しい。また、水冷マグネットやハイブリッドマグネットを放射光施設に導入するには、さらに電源と冷却設備の問題が生じる。一方、パルス磁場は、40 T 程度であればマグネットに特殊な構造や材料を要求されず、既存のビームラインへ組み込み可能なマグネットが作製可能である。パルス幅は通常 0.1–10 ms 程度であるが、高輝度の放射光と組み合わせれば、パルス磁場発生中に測定に足る十分な光子数が得られることが期待できるため、放射光利用実験へのパルス磁場の導入が取り組まれてきた。

放射光利用実験へのパルス磁場の導入は、X 線回折実験から始まった。2004 年に松田らによって SPring-8 BL22XU へ、内径 3 mm, スリット 3 mm の小型スプリットペアマグネットと、静電容量 960 μF , 最大エネルギー 1.92 kJ の持ち運び可能なコンデンサバンクにより、最大 20 T のパルス磁場下 X 線回折実験が行われ、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ が強磁場下で示す電荷秩序相—無秩序相の転移に伴う格子歪みを捉えることに成功した [68]。

放射光 XAS へのパルス磁場の導入は、2007 年に松田らと Mathon らがそれぞれ異なる測定手法を用いた装置を報告した [40, 69]。松田らの実験は、SPring-8 の硬 X 線ビームライン BL22XU において行われた。マグネットは内径 3 mm, 長さ 30 mm の小型ソレノイドで、これに静電容量 1.2 mF, 最大蓄積エネルギー 2.4 kJ のコンデンサバンクから電流を供給することで、パルス幅 0.9 ms, 最大磁場 41 T のパルスが得られている。試料およびマグネットは、He ガスによる熱交換で冷却される。XAS は硬 X 線で標準的な透過法により行われ、分光結晶で単色化した X 線を入射し、試料を透過した X 線を Si-PIN フォトダイオードを用いた高速検出器で 1 μs の時間分解能で測定し、それを同時測定した入射 X 線強度で規格化することで、吸収強度の時間変化が磁場依存性に対応する信号が得られる。エネルギースペクトルは、各エネルギー点に対し磁場依存性の測定を繰り返すことで得られた。この実験では、 YbInCu_4 が低温強磁場下で示す、磁場誘起価数転移に伴う価数変化を捉えることに成功した [40]。

一方、Mathon らの実験は、ESRF の硬 X 線ビームライン ID24 で行われた。パルス磁場は、内径 11 mm, 長さ 20 mm のソレノイド型コイルと容量 1 mF, エネルギー 3 kJ のコンデンサバンクを用いて、パルス幅 650 μs , 最大磁場 26 T を発生できる [69]。XAS は、

いわゆるエネルギー分散測定で行われた。入射光は白色 X 線であり、ポリクロメータを用いて試料位置へ集光しながら分光し、透過した光を 2 次元検出器で測定することで、1 回のパルス磁場印加でスペクトルを一度に測定することが可能である。

現在、放射光を利用した 20 T 以上の XAS および XMCD 測定はすべてパルス磁場を用いて行われており、硬 X 線では前述したほか SPring-8 BL39XU, ESRF ID24 および ID16 で測定例がある。一方、軟 X 線領域の XAS・XMCD 測定では、試料空間に超高真空環境が必要であることから硬 X 線利用の場合と比較して難しく、パルス磁場実験の実現は、2011 年に報告された SPring-8 BL25SU におけるものが最初である [43]。この装置は、本研究室と SPring-8 の軟 X 線分光チームとの共同研究で導入されたものである。

2.5 放射光 XAS・XMCD 測定における極低温実験環境

この節では、放射光を利用した XAS・XMCD 測定における、低温実験技術を解説する。放射光利用実験における低温環境は、試料に放射光を照射する光路を確保できることが前提となる。X 線領域では、直入射反射率の大きな材料がなく、光路を自在に曲げることは難しいため、光源から入射する X 線の直線上に試料が位置するように、冷凍装置を配置する必要がある。放射光施設における物性実験用のビームラインでは、低温実験環境として液体ヘリウムもしくはガス循環式の小型冷凍機を利用したクライオスタットが整備されていることが多い。それらで利用可能な最低温度以下の環境が必要な場合、クライオスタット一式を持ち込み設置する必要がある。

寒剤利用のクライオスタットは、ヘリウム連続フロー型とバス型に大別される。前者は、液体ヘリウム容器からクライオスタットへ連続的にヘリウムを送り込み、先端部のコールドヘッドを介して試料とヘリウムの間で熱交換を行うことで冷却するものである。この方式では、ヘリウム流量を調節することで冷凍能力を容易に変えられるため、ヒーターと併用して室温から 10 K 以下まで連続的に温度調節が可能である。また、ヘリウムを連続供給することが可能なため、長時間にわたる実験でも低温を維持できビームタイムを有効活用することも利点である。最低温は、コールドヘッドを介した熱伝導で冷却される構造上、バス型より高い場合が多く、分光ビームラインにおいて典型的には 5-20 K 程度である。

バス型クライオスタットでは、ヘリウムが溜め込まれるためにより大きな冷凍能力を発揮するが、試料まで光が透過するような工夫が必要不可欠である。放射光利用実験では、利用する波長の光が光源から試料、検出器まで透過できる必要があるため、この方式はヘリウムや窓材を透過できる硬 X 線で利用される場合が多い。試料は液体ヘリウム中に試料を直接浸す、もしくは試料をヘリウム交換ガス雰囲気下におくことで冷却を行う。

極低温を要さず、連続運転が必要な用途では、液体の寒剤を用いないガス循環型の冷凍

機が利用されることもある。この場合、冷凍機的能力としての最低温度は 4-20 K 程度、試料の最低温度は輻射による熱侵入があるためこれより上昇する。

軟 X 線分光で 10 K 程度の最低温で実験を行う場合、ヘリウムフロー型クライオスタットを用いると室温程度までの温度調整が可能となり、ヘリウムベッセルから直接ヘリウムを供給することで連続運転が可能である。一方、数 K の低温を実現する場合、 ^4He バス型クライオスタットをポンピングして利用することが適しているが、X 線の透過能が小さいため試料を液体ヘリウムにつける方法や交換ガス雰囲気下に置く方法は使えない。そのため、試料を真空中に露出させてかつ、その直近までヘリウムを導入できる構造が必要である。

2.6 SPring-8 BL25SU における強磁場軟 X 線 MCD 測定装置の現状

この節では、我々が開発し現在 SPring-8 BL25SU に設置しているパルス強磁場軟 X 線 MCD 装置の構造と性能を紹介する。この装置は、コンデンサバンクとソレノイド型マグネットを用いて最大 41 T のパルス磁場が発生でき、8 K から室温までの試料温度範囲で XMCD 測定を行うことが可能である。図 2.7 に、パルス強磁場軟 X 線分光装置の模式図を示す。軟 X 線で分光を行うために、チェンバー内部は 10^{-7} Pa 台の超高真空を確保できる構造である。装置は、試料導入を行うロードロックチェンバー、試料表面の処理を行う準備チェンバー、パルスマグネットが取り付けられ測定時に試料が位置するマグネットチェンバー部から構成されている。

ロードロックチェンバーは、測定空間を大気開放することなく試料交換するために設けているもので、試料を搬送装置に取り付けた後ロードロックチェンバーの真空引きを行い、測定チェンバーと同程度の真空度に達したら、バルブを開き試料を搬送する。試料は、クライオスタットに取り付けたサファイア製のコールドフィンガーにねじ込むことで固定する。測定チェンバーでは、全電子収量法で軟 X 線吸収分光を行う場合に必要な試料の表面処理を行うことができる。バルク試料では、コールドフィンガーに取り付けた状態で治具により破断することで、清浄表面を露出させる。破断ができない試料に対しては、Ar イオンビームガンによるミリングを行うことが可能である。また、Ru スパッタ装置を備えており、表面酸化からの保護および絶縁体試料表面への導電性の付与を行うことができる。

クライオスタットは図 2.7 の左右方向に移動可能で、測定時はクライオスタット全体をマグネット方向へ移動する。液体ヘリウムは 100 L ベッセルよりトランスファーチューブを介してヘリウムフロークライオスタットへ連続的に供給される。図 2.8 に示すように、

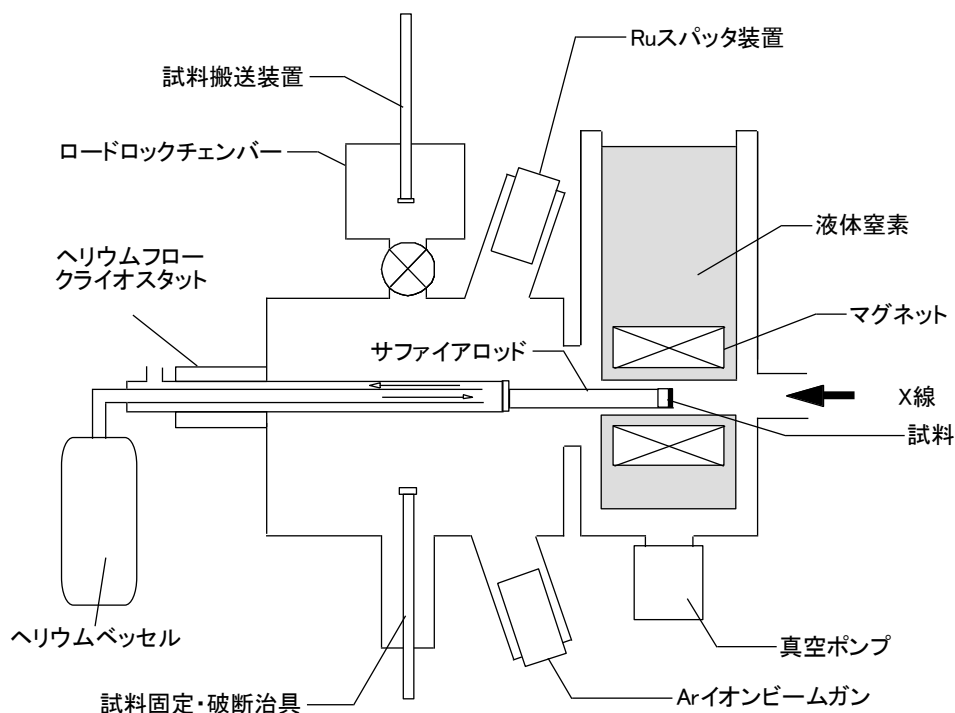


図 2.7 SPring-8 BL25SU におけるパルス強磁場軟 X 線 MCD 装置の模式図。

クライオスタット先端の銅製コールドヘッドは真空容器内に露出しており、サファイアコールドフィンガーとヘリウムの熱交換はコールドヘッドを介して行われる。コールドフィンガーに、絶縁体でかつ熱伝導率が高いサファイアを用いることで、パルス磁場で誘起される渦電流による振動や発熱を避けつつ伝導による冷却を行うことが可能である。コールドフィンガーへの熱輻射を抑制するため、クライオスタット側に輻射シールドを取り付けており、さらに試料周囲は液体窒素で冷却されたマグネットチェンバー内壁がシールドとして機能する。温度計はコールドヘッドおよびサファイアコールドフィンガー先端の 2 カ所に取り付けており、温度制御はコールドヘッドに取り付けたヒータにより行う。試料温度 8 K から室温までの測定を、ヘリウム流量調整とヒータ制御により同一のセットアップで行うことができる。試料による X 線吸収強度の測定は、軟 X 線で標準的な全電子収量法で行う。信号線はコールドフィンガー先端のめねじと接続されており、そこへサンプルホルダーをねじ込むことで、そのネジを介して試料との導通を確保する構造である。

パルス磁場は、チェンバーに取り付けられたマグネットへコンデンサバンクから電流を流すことで発生させる。マグネットは、高強度の CuAg 線を用いた内径 18 mm, 外径 65 mm, 長さ 65 mm のソレノイド型である。径方向に広がる応力を支えるため、コイル外周をマルエージング鋼と呼ばれる高強度の鋼材を用いたリングで補強している。マグネット中心にはステンレスパイプを通し、真空容器とパイプを溶接することで、マグネット内部

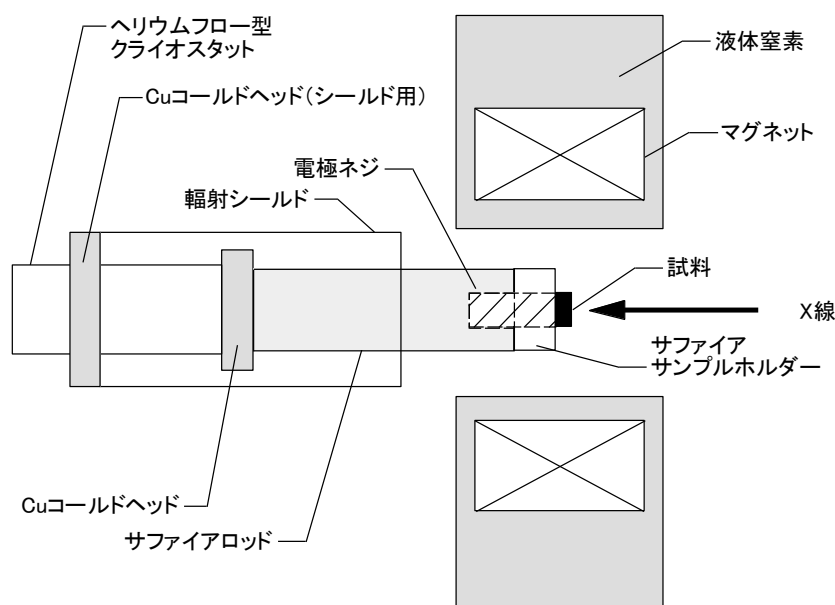


図 2.8 パルス強磁場 XMCD 装置の試料周辺部の模式図。

に超高真空の試料空間を確保している。マグネットの冷却は、チェンバーに満たされた液体窒素により行われる。パルス磁場発生間隔はマグネット冷却時間で制限され、最大磁場 40 T 発生時はおおよそ 20 分間隔である。電源は、コンデンサバンクに充放電回路を組み合わせたものであり、その回路を模式的に表したのが図 2.9 である。コンデンサは、静電容量 600 μs , 耐電圧 4.65 kV のオイルコンデンサを 12 台並列に接続した 7.2 mF のユニットに加え、400 μs , 耐電圧 2 kV のフィルムコンデンサ 44 台を搭載したユニットを 2 台接続している。フィルムコンデンサユニットは、図 2.10 のように、並列に接続して 35.2 mF, 2 kV とした高容量モードと、直並列に接続し 8.8 mF, 4 kV とした高電圧モードを切り替え可能としている。システムとしての性能は、高容量モードでは 42.4 mF, 最高充電圧 2 kV でエネルギー 84.8 kJ であり、高電圧モードでは 16.0 mF, 4 kV でエネルギー 128 kJ である。コンデンサの充電には、市販の高圧直流電源 (5 kV, 500 mA) を利用し、充電極性の反転は極性の異なる 2 台の装置の一方を利用することで行う。放電制御はサイリスタをトリガすることで行う。サイリスタには極性があるため、電流反転に対応するため 2 台のユニットを互いに逆向きに接続している。回路には、マグネットと直列にチョークコイルを接続した。これは、磁場発生時のパルス幅を伸ばす効果に加え、コイルが破損し短絡した場合に電流を制限し電源を保護する効果がある。マグネットと並列に挿入されたダイオードはクローバーダイオードと呼ばれ、磁場パルスの立ち下がり電流を還元してパルスの裾を伸ばす効果がある。以上で説明した磁場発生装置による磁場波形を図 2.11 に示す。最大磁場とパルスの半値全幅は、高電圧モードと高容量モードにおいてそれぞれ 41 T, 9.9 ms および 29 T, 13.7 ms である。

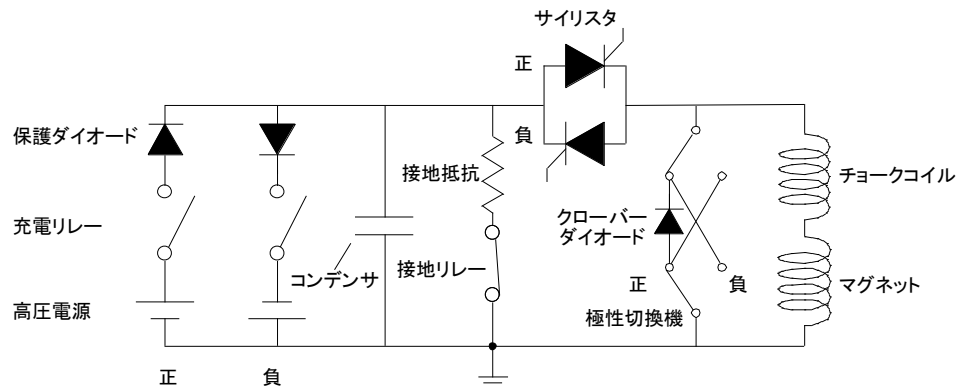


図 2.9 両極性充放電対応のコンデンサバンク回路の模式図。

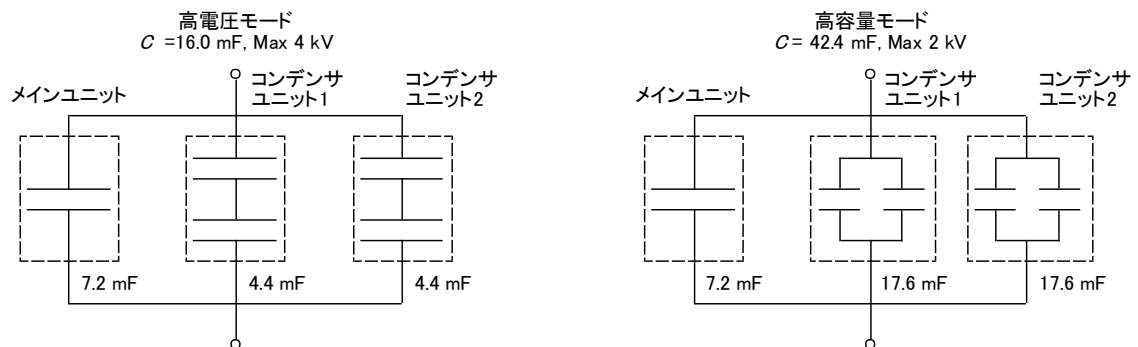


図 2.10 コンデンサバンクの高電圧モードおよび高容量モードにおける接続図。

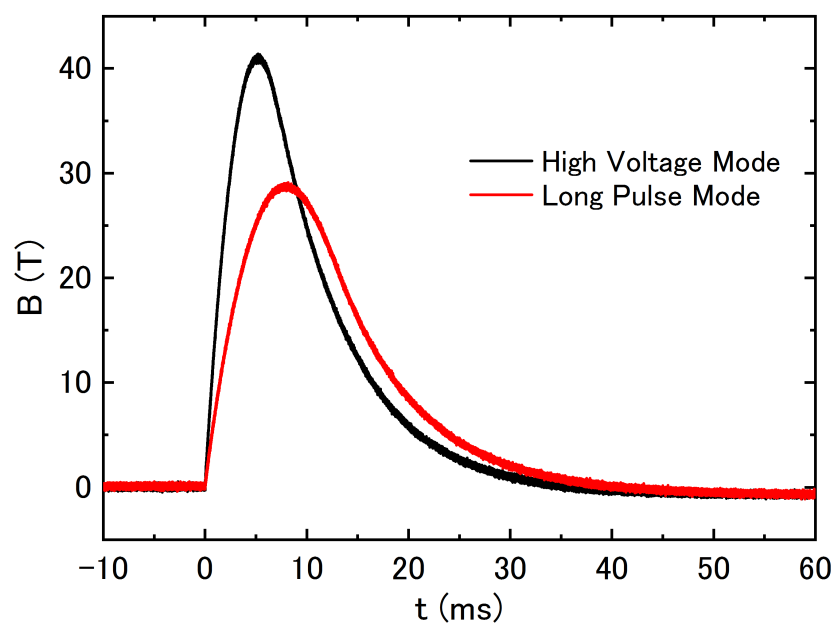


図 2.11 軟 X 線 MCD 用パルス磁場発生装置の磁場波形。黒線はコンデンサバンクの高電圧接続時、赤線は大容量接続時の最大充電圧時の波形。

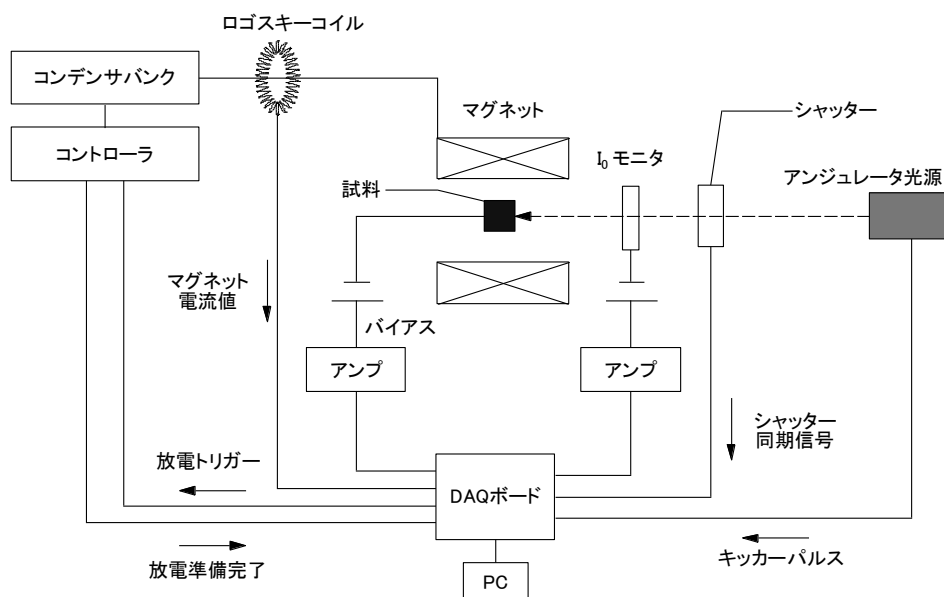


図 2.12 パルス磁場発生装置およびその制御系のブロックダイアグラム。

測定時の試料への磁場印加は、コンデンサからソレノイド型マグネットへ、X 線照射と同期して放電することで行う。図 2.12 に、XMCD 実験用のパルス磁場発生装置の模式図を示す。X 線照射、磁場発生、測定の同期制御とデータ収集は PC に接続された Data Acquisition (DAQ) ボードを用いて Labview 上で行い、コンデンサバンクの充放電制御は磁場制御専用のコントローラで行う。BL25SU では、左右の円偏光を 0.1 Hz, 1 Hz 又は 10 Hz で切り替えることが可能であり、X 線が照射されているタイミングで送られるパルス信号を DAQ ボードに入力し測定との同期に用いる。測定は次の手順で行う。まず、Labview 上で X 線のエネルギーを指定し、X 線照射と磁場発生、測定のタイミングパラメータを入力する。続いて、磁場コントローラでコンデンサコンデンサ充電電圧を指定し、手動もしくはタイマーによる自動制御でコンデンサ充電を行う。充電が完了するとコンデンサバンクは放電待機状態になり、DAQ へ放電が可能であることを示す信号を送信する。X 線が入射したタイミングでデータ測定を開始し、放電指令を送信することで磁場発生を行う。入射強度 I_0 , 全電子収量信号 I 及びマグネット電流の時間変化は 1 MHz のサンプルレートで測定され、PC 上に記録される。

本節で解説した装置により、軟 X 線領域の XAS・XMCD 実験を、最大 41 T のパルス磁場下で 8 K から室温までの温度環境のもと実施可能となった。この装置を用いて、第 4 章で述べる Eu 化合物の磁場誘起価数転移をはじめ、複数の成果が報告されている [43, 70–73]。一方、最低温度が 8 K では興味ある物理に到達できない物質も多く、第 3 章で取り上げる CeRu_2Si_2 も実験に低温が必要な物質である。それらの物質へ強磁場 XMCD を適用可能にするため、本研究ではより低温で実験が可能な装置の開発を行った。

2.7 低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発

この節では、本研究で開発した 1.8 K の極低温下でパルス強磁場実験が可能な軟 X 線 MCD 装置の開発の詳細を述べる。極低温を実現するためには、冷凍装置の冷凍能力と最低到達温度に加え、低温容器に対する輻射と伝導による熱侵入に配慮した装置設計が必要である。

2.7.1 パルス強磁場 XMCD 装置の低温化における課題

2.6 節で解説したパルス強磁場 XMCD 装置では、

1. ヘリウム連続フロー型でポンピングができない構造のクライオスタットを利用している、
2. コールドヘッドから試料までの冷却を、長いサファイア単結晶による熱伝導に依存している、
3. 輻射シールドが不十分である、

ことの 3 点が課題である。まず、1 点目のヘリウムフロークライオスタットを利用することは、真空中に試料を露出させる必要がある光学測定では一般的な手法で、さらにヘリウムを連続供給でき長時間連続運転が可能なことおよび温度調節が容易にできることが利点である。一方、4 K 以下の極低温に到達させるにはヘリウムを減圧する必要があるが、現状のクライオスタットでは困難である。また、フロー型クライオスタットは、構造上コールドヘッドを介してヘリウムと試料の熱交換を行うため、バス型クライオスタットより熱交換の効率が悪い。そのため、真空引き可能な構造のバス型クライオスタットを用いることとした。

2 点目に関して、従来の装置ではクライオスタットのコールドヘッドから試料までは、サファイア単結晶でできた長さ約 70 mm, 直径約 10 mm のロッドをコールドフィンガーとして用い、その先端部に長さ 8 mm, 直径約 10 mm のサファイア製サンプルホルダーを取り付ける構造である。サファイアを用いる理由は、金属ではパルス磁場による渦電流による発熱を避けられないため絶縁体が必要であり、サファイアは絶縁体でかつ熱伝導率が高いからである。低温実験装置によく用いられる材料であるステンレス鋼, 無酸素銅とサファイアの熱伝導率を表 2.7.1 に示す。サファイアの数 K の極低温領域における熱伝導率は、銅よりは低いがステンレスより 2 桁程度高い値を持つ。しかし、現在使用しているコールドフィンガーとしてのサファイアロッドは、コールドヘッドから試料まで冷却を熱伝導に依存する距離が長く、試料部の温度は伝導による冷却と輻射による熱侵入で決まり

表 2.2 低温装置に用いられる材料の熱伝導率 κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) [74]。

	T (K)		
	4	10	80
ステンレス	0.25	0.7	8.0
無酸素銅	1.9×10^3	4.6×10^3	5.9×10^2
サファイア	1.0×10^2	1.0×10^3	9.0×10^2

8 K が最低温度であった。

以下、従来の装置における、サファイアコールドフィンガーの熱伝導による冷却能力を評価する。熱伝導率 $\kappa(T)$ を持つ物質において、 x 方向に熱勾配 dT/dx がある場合の熱流 dQ/dt を考える。その物質の断面積を $A(x)$ として、 dQ/dt は

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa(T)A(x)\frac{dT}{dx} \quad (2.27)$$

と表される [74]。図 2.13 に示すような、 A が一定で長さ L である物体では、式 (2.27) の両辺を積分すると、

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{A}{L} \int_{T_1}^{T_2} \kappa(T) dT \quad (2.28)$$

となる。ここで、 T_1 および T_2 はそれぞれ物体両端の温度である。この式を用いれば熱伝導による熱侵入を評価できる。一般に $\kappa(T)$ は温度に大きく依存するため、 $T_1 \leq T \leq T_2$ の区間の熱伝導率が既知でなければならないが、 $T_1 = 0, 4 \text{ K}$ 等に対する積分値

$$\theta(T) = \int_{T_1}^{T_2} \kappa(T) dT \quad (2.29)$$

が文献に与えられている [74–76]。断面積 A が変化する場合においても、積分 θ を用いて

$$\frac{dQ}{dt} = \left[\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{A(x)} dx \right]^{-1} (\theta_2 - \theta_1) \quad (2.30)$$

のようにして熱の流れが計算できる [74]。ここで、 θ_1 および θ_2 は、式 (2.29) における積分範囲の下端が共通の温度で、上端をそれぞれ T_1 および T_2 とした場合の値である。

式 (2.30) を用いて、パルス磁場 XMCD 装置で使用しているサファイアコールドフィンガーの熱伝導を計算する。図 2.14 にサファイアコールドフィンガーの模式図を示す。温度計はクライオスタットの銅製コールドヘッドに取り付けられており、コールドヘッドの温度は一様で T_1 とする。サファイアコールドフィンガーの先端にも温度計が存在し、その位置における温度を T_2 とする。このとき、0 K からの熱伝導率積分値は $\theta(4.5\text{K}) = 184.8$

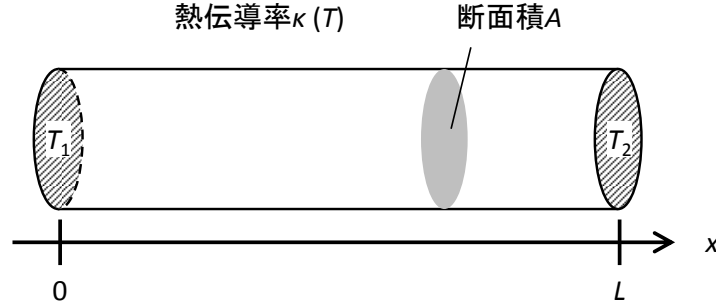


図 2.13 熱伝導計算における簡単なモデル。熱伝導率 $\kappa(T)$ の物質でできた、一定の断面積 A を持ち、長さ L の物体の両端がそれぞれ温度 T_1 および T_2 であるとする。

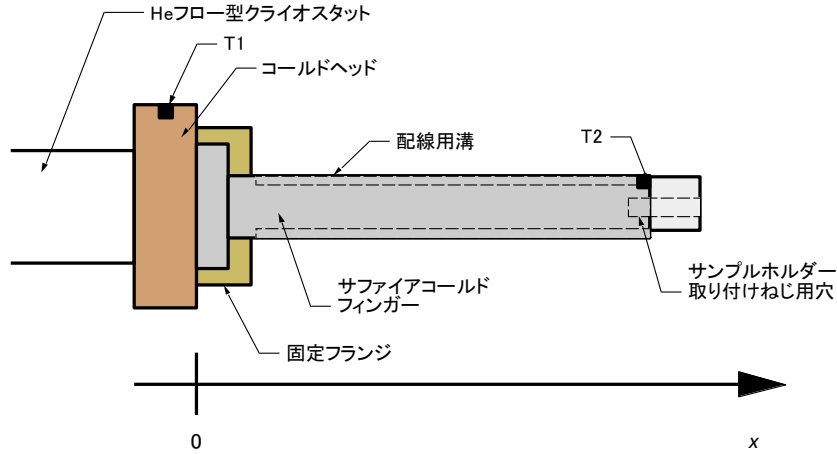


図 2.14 サファイアコールドフィンガーの模式図。

W/m および θ ($8.9K$) = $1863 W/m$ である [77]。例として、第 4 章で説明する実験における実測値 $T_1 = 4.5 K$ および $T_2 = 8.9 K$ を用いる。 x 軸の原点を銅コールドヘッドとし、コールドヘッドは T_1 で一様であると仮定し、サファイアと銅の界面における熱伝導の抵抗は無視する。式 (2.30) の計算に必要な各部の断面積は、表 2.7.1 の通りである。これらの条件を用いて、サファイアロッドと銅コールドヘッドの接触面である $x = 0 mm$ から温度計 T_2 が設置されている先端部 $x = 73.2 mm$ までの熱の流れを計算すると、

$$\frac{dQ}{dt} = \left[\frac{5 \times 10^{-3}}{3.14 \times 10^{-4}} + \frac{4.5 \times 10^{-3}}{8.01 \times 10^{-5}} + \frac{60.2 \times 10^{-3}}{7.41 \times 10^{-5}} + \frac{3.5 \times 10^{-3}}{6.70 \times 10^{-5}} \right]^{-1} (1862.566 - 184.749)$$

$$= 1.79 \quad (2.31)$$

となる。この計算より、サファイアコールドフィンガーへ $1.79 W$ の熱侵入が存在し、熱伝導による冷却と熱平衡に至ったとき試料温度 $8.9 K$ になっていると考えられる。

次に、コールドフィンガーとしてサファイア以外の材料を用いた場合を考える。まず、低温実験装置において高い熱伝導率が要求される部品によく利用される銅を考える。低温端としてコールドヘッドの温度 $4.5 K$ を用いると、熱伝導率積分 θ の値は文献より

表 2.3 コールドフィンガーの形状と断面積 A .

コールドヘッドからの距離 x (m)	形状	断面積 (m^2)
$0 \leq x < 5$	ϕ 20.0 mm 円柱	3.14×10^{-4}
$5 \leq x < 9.5$	ϕ 10.1 mm 円柱	8.01×10^{-5}
$9.5 \leq x < 69.7$	ϕ 10.1 mm 円柱 幅 2.5 mm 溝	7.41×10^{-5}
$69.7 \leq x < 73.2$	ϕ 10.1 mm 円柱 幅 2.5 mm 溝 中心穴	6.70×10^{-5}
$73.2 \leq x < 81.2$	ϕ 9.7 mm 円柱 中心穴	7.42×10^{-5}

$1.5 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である [77]。式 (2.30) を

$$\theta_2 = \frac{(dQ/dt)}{\left[\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{A(x)} dx \right]^{-1}} + \theta_1 \quad (2.32)$$

と変形し、第 1 項の分子に 1.79 W 、分母を式 (2.31) と同様の計算から $1.0678 \times 10^{-3} \text{ m}$ として代入すると、 $\theta_2 = 3.2 \times 10^3 \text{ W/m}$ が得られる。これに対応する温度は文献より 6.3 K である [77]。また、高温端が 8.9 K であるとすれば、伝導による熱の流れは、 $\theta_2 = 6.3 \times 10^3 \text{ W/m}$ [77] を用いると 5.1 W となる。但し、電気抵抗率の小さい材料をパルス磁場中で利用すると、渦電流によるジュール熱により温度が上昇することが問題となるため、パルス磁場装置のコールドフィンガーとして銅を利用することはできない。このように、サファイアよりも熱伝導率の高い材料を利用できれば、コールドフィンガーによる伝導冷却を用いても従来の最低温 8 K より低温にすることが可能であるが、実用材料として熱伝導率が最も高い銅を用いても約 6 K が限界である。また、式 (2.28) に示したように、断面積を大きく、長さを短くすれば熱伝導による冷却能力が高くなるが、パルスマグネットの内径を大きくすると磁場発生に必要なエネルギーが増大することから制約がある。従って、伝導冷却に依存する距離を短くする工夫が必要である。

3 点目の熱輻射に関して、サファイアコールドフィンガーの円周方向はマグネットを貫通し液体窒素に浸されたパイプが輻射シールドとなり、クライオスタット方向からの輻射はコールドヘッドと熱接触したシールドが取り付けられている。一方、X 線が入射する方向にはマグネットを通るパイプの先にシールドがないため、室温からの熱輻射を受ける部分が存在する。温度 T である物質からの熱輻射によるエネルギーの放出は、ステファン-ボルツマンの輻射の法則より T^4 に比例する [74]。その比例係数は、物質と表面の状態に依存する放射率 ϵ 、物質の表面積 S およびその形状に依存する。温度の異なる 2 つの物体があるとき、一方が他方に囲まれている場合の輻射による熱侵入は簡単に計算できる。温

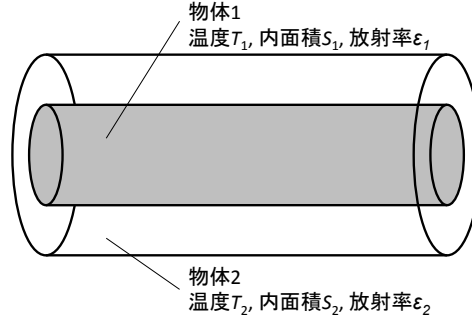


図 2.15 サファイアコールドフィンガーに対する輻射による熱侵入の簡単なモデル。
内側の円筒 (物体 1) は温度 T_1 で表面積 S_1 および放射率 ϵ_1 をもち、外側の円筒 (物体 2) は T_2, S_2 および ϵ_2 をもち、物体 1 を取り囲んでいる。

度 T_1 で表面積 S_1 をもち放射率が ϵ_1 である物体 1 が、温度 T_2 で表面積 S_2 , 放射率 ϵ_2 である物体 2 に囲まれているとする。表面の温度が一樣で放射率が温度に依存しない定数として扱えるとき、物体 1 から物体 2 の表面へ移動する単位時間あたりの放射エネルギーは、

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 S_1 S_2}{\epsilon_1 (1 - \epsilon_2) S_1 + \epsilon_2 S_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.33)$$

と表される [78]。

ここで、パルス磁場軟 X 線 MCD 装置のモデルとして、図 2.15 のような同軸円筒を考え、輻射による熱侵入を評価する。物体 1 がコールドフィンガーのサファイアロッドであり、直径 10 mm, 長さ 75 mm とし、物体 2 が液体窒素で冷却されたステンレスパイプで直径 15.8 mm, 長さ 75 mm とする。放射率はサファイアが $\epsilon_1 = 0.9$, ステンレスが $\epsilon_2 = 0.05$ とし [74]、温度に依存しない定数として扱う。端面は無視し、物体 1 の外表面 S_1 と物体 2 の内表面 S_2 の間の熱輻射を考える。条件より、 $S_1 = 2.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ および $S_2 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ である。物体 1, 2 がそれぞれ $T_1 = 4 \text{ K}$, $T_2 = 77 \text{ K}$ であるとして式 (2.33) に代入すると、物体 2 から物体 1 への熱輻射は $3.6 \times 10^{-4} \text{ W}$ と評価できる。サファイアパイプの一端をクライオスタットのコールドヘッドで冷却し、他端に試料を取り付けたとき、試料位置の温度はサファイアロッドの熱伝導による冷却と、輻射による熱侵入により決定される。ところで、式 (2.33) からわかるように、熱輻射によるエネルギーの放出は温度の 4 乗に比例するため、 $T_2 = 300 \text{ K}$ として他の条件を一定にして計算すると熱侵入は $8.2 \times 10^{-2} \text{ W}$ となり、液体窒素で冷却されている場合と比較して 2 桁大きくなるため、試料およびコールドフィンガーから室温部が見えないようにシールドすることが重要である。従来のチェンバーでは、試料から見てクライオスタット側には輻射シールドが存在するが、ビームライン側にはシールドを入れておらず、立体角はわずかであるが室温空間を見ている状態であった。

低温測定では、熱輻射による温度上昇に加え、熱伝導の影響も考慮する必要がある。ク

ライオスタットは、通常多重缶として室温と寒剤容器の間に断熱真空を設けるため、側面や下部からの気体による熱伝導は無視できる。しかし、対流によって上部からの熱伝導は存在する。その他の主な熱伝導の経路は、寒剤容器の壁および測定用の配線である。これらのうち、前者はそれに触れる寒剤により冷却されているから、試料温度に直接影響するのは後者である。例として、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 1 m の銅線による熱伝導を式 (2.28) を用いて評価する。このとき、断面積 $A = 7.9 \times 10^{-9}\text{ m}^2$ である。低温端 $T_1 = 4\text{ K}$ とし、高温端 T_2 が 76 K および 300 K のときの式 (2.28) の積分値を文献より引用すると、それぞれ 686 W/cm および 1620 W/cm である [75]。これらの条件を用いて低温端への熱侵入を計算すると、高温端が 76 K および 300 K の場合に対してそれぞれ $5.4\text{ }\mu\text{W}$ および $12.8\text{ }\mu\text{W}$ となる。

2.7.2 低温化のための改良点

前小節で述べた課題を解決してさらなる低温環境を実現するには、測定チェンバーの構造を大幅に変更する必要がある。本研究では、試料位置で 2 K 以下の低温環境と 30 T のパルス強磁場を両立した軟 X 線 MCD 測定を実現することを目標とし、従来のパルス磁場チェンバーにおける課題として挙げた点に対し、

1. ヘリウムバス型クライオスタットを導入し、減圧可能な構造とする、
2. 試料を取り付けるサファイアコールドフィンガーの内部まで液体ヘリウムで冷却できる構造にする、
3. 輻射シールドを、クライオスタット側だけでなく X 線入射方向にも取り付ける、

という 3 つの改良を施した装置の開発を行った。図 2.16 に今回開発した極低温 XMCD 装置の模式図を示す。この装置は、液体ヘリウムクライオスタットおよび測定時に試料が位置するマグネットチェンバーから構成され、装置全体は紙面上下および奥行き方向に位置調整が可能なステージ上に搭載される。

クライオスタットは、図 2.16 の左側に示したように、外側から真空容器、液体窒素容器および液体ヘリウム容器から構成され、各容器間は測定空間と一体の超高真空で断熱される。液体ヘリウム容器は、従来の装置で用いていたヘリウム連続フロー型にかえてバス型クライオスタットを用い、真空引き可能な構造にして ^4He を減圧することで 4.2 K 以下に冷却可能な設計とした。試料が位置するマグネットチェンバーまで液体ヘリウムを導くため、ヘリウム容器下部にフランジを設け、ステンレス製パイプをマグネット方向へ伸ばした。マグネット内部へ挿入され試料が取り付けられる部分には、パルス磁場による渦電流の発生とそれに伴う発熱を避けるため、サファイアを用いた。内部は空洞のパイプとして内部まで液体ヘリウムで満たされるようにすることで、サファイアの熱伝導に依存する

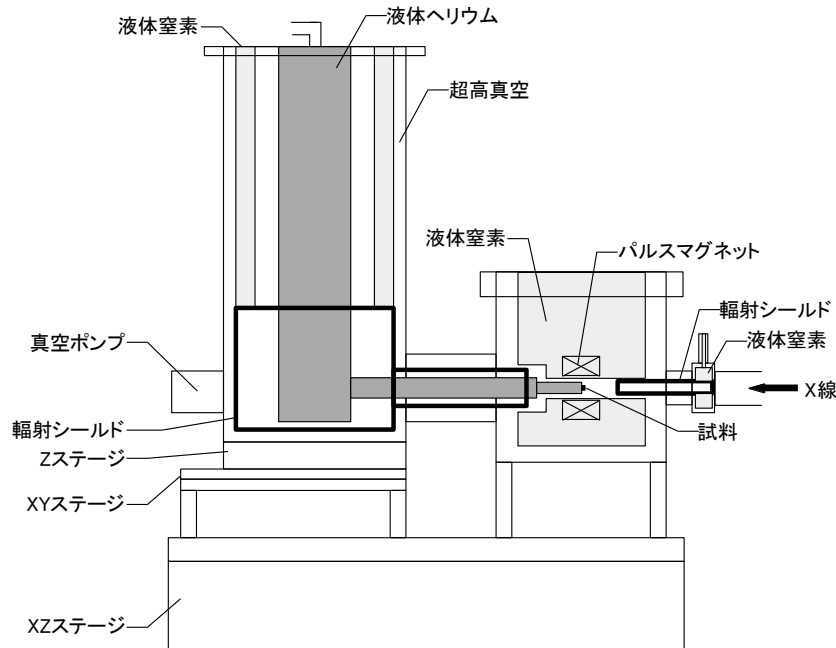


図 2.16 強磁場低温 XMCD 装置の断面の模式図。

距離を 2.0 mm まで短縮した。

液体窒素容器は、液体ヘリウム容器の輻射シールドとなると共に、下部に取り付けた無酸素銅製の輻射シールドを冷却する役割を担う。窒素容器はステンレス製であるため、熱伝導をよくするために底部に銅ブロックを埋め込み、輻射シールドをねじ留めする構造とした。銅製シールドは、図 2.16 に示したように、ヘリウム容器の周囲とヘリウム容器から伸ばしたパイプを囲うように取り付けられた。さらに、X 線が入射してくる方向からの熱輻射を抑制するため、ビームラインと接続するフランジとの間に、中心に穴が空いた窒素溜を取り付け、それと接触するように銅製のパイプを通し、マグネットを貫通するパイプの入り口まで伸ばした。窒素溜への液体窒素の供給は、床置きした窒素シーベルとパイプで接続し、ポンプで窒素を吸い出すことで行う。

測定試料は、図 2.17 に示すように、サファイアコールドフィンガーの先端部に取り付ける。今回用いる全電子収量法による測定では、電子の脱出長が数 nm と短いことから清浄表面が要求され、バルク試料では通常真空中で破断した劈開面を測定に用いる。一方、本装置では極低温を得ることを優先し、中空のサファイアパイプを用いたため、強度上試料破断機構を付けられない。そのため、ビームラインに常設されているチェンバーを用いて超高真空中で試料破断または Ar イオンミリングを行い、酸化防止のため表面に Ru をスパッタした上で大気下に取り出し、サファイアコールドフィンガー先端部へ取り付ける。試料の取り付けは、熱接触および測定に必要な導電性を確保するため銀ペーストで接着し、さらに根元をトルシールで固めて補強する。銀ペースト部に全電子収量測定のた

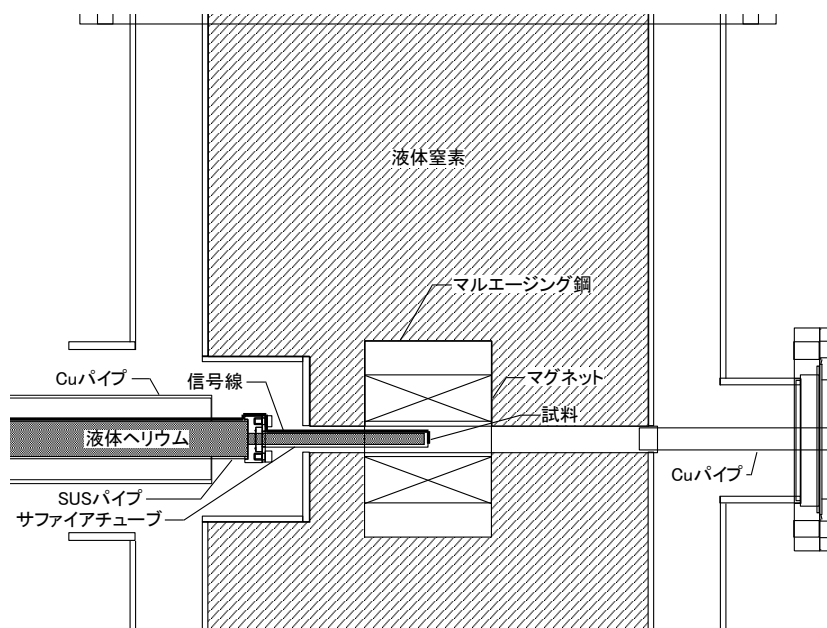


図 2.17 試料取付部近傍の拡大図。

めの信号線を取り付け、熱アンカーを取った上で真空容器側面に取り付けた BNC 端子へと取り出す。

測定時、試料は図 2.16 のようにマグネット中心に位置させるが、試料取付や位置調整のため、マグネットチェンバーに対するクライオスタットの相対位置を、紙面左右、上下、奥行き方向に移動可能である。また、入射 X 線と試料との相対位置を調整するため、クライオスタット及びマグネットが載った架台全体を紙面上下及び奥行き方向に移動させることが可能である。本装置は、これまでパルス強磁場軟 X 線 MCD 実験のために利用していた SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU において、従来の装置と載せ替えることで実験が可能な仕様とした。

2.7.3 低温 XMCD 装置の冷却試験

低温強磁場 XMCD 装置の冷却性能を確認するため、まずオフビームでの冷却試験を実施した。図 2.18 に冷却試験におけるセットアップを示す。温度計は、試料位置であるコールドフィンガー先端部、ヘリウム容器内部およびコールドフィンガーへヘリウムを導くパイプ内の先端部に取り付けた。これらは薄膜抵抗温度計 (Lake Shore Cernox CX-1050) を用い、抵抗測定は標準的な 4 端子法を用いた。ビームラインとの接続部となるフランジには、試料位置を目視で確認するためサファイアウィンドウを取り付けた。コールドフィンガーには、中空のサファイアパイプに加え、比較のため外形が同寸法のサファイアロッドを用いた試験も行った。

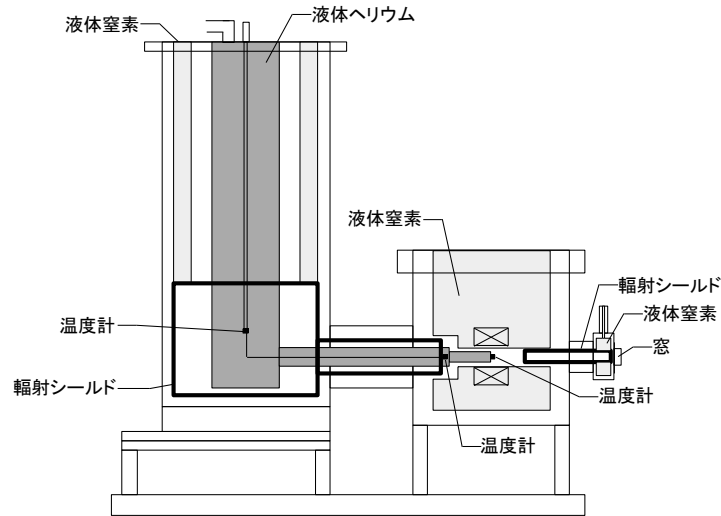


図 2.18 低温 XMCD 装置の冷却試験におけるセットアップ。温度計はサファイアパイプ先端の試料位置 (A)、ヘリウム容器の下部 (B) およびステンレス管の先端内部 (C) に取り付けられた。

試験は、次の手順で行った。まず装置の真空断熱部を 10^{-3} Pa 台まで真空引きし、ヘリウム容器内部の空気をヘリウムガスで置換した後、窒素容器へ液体窒素を導入して予冷を行った。続いて、液体ヘリウムを移送し、液がたまり始めてから約 10 L 移送した時点でトランスファーチューブを引き抜き、ロータリーポンプヘリウム容器の減圧を開始した。温度変化がなくなり平衡状態に達した後、図 2.18 の試料位置右方の放射シールドへ液体窒素を流した。

液体ヘリウム容器内部が大気圧で温度 4.2 K のとき、サファイアパイプ先端の試料位置において 4.5 K となった。この状態からヘリウム容器の減圧を開始すると、最低温度に達するまで約 1 時間を要した。減圧し熱平衡に至った状態では、図 2.18 の (B) の位置におけるヘリウム容器内の温度は 1.4 K であり、サファイアパイプにヘリウムを導くステンレス管内部の温度計 (C) は 1.5 K 以下であった。このとき、サファイアパイプ先端の試料位置では 1.8 K となった。サファイアパイプをサファイアロッドに交換すると、ヘリウム容器が 4.2 K の時に試料位置 4.7 K であり、減圧を行ったときの最低温は 2.5 K となった。このように、周囲との熱勾配が大きい 2 K 程度の領域では、パイプを用いてヘリウムを試料近くまで導くことで、到達温度が大きく改善した。一方、クライオスタット内が 4.2 K かつロッドを用いた場合でも、従来の装置における 8 K よりも低温となっており、放射の低減およびためこみ式のクライオスタットを用いることによる熱交換の効率改善の効果があつた。

液体ヘリウム約 8 L をクライオスタット内にためたとき、減圧開始後約 6 時間ヘリウムが持続した。液体ヘリウムを最大限ためれば、約 10 時間最低温を維持することが期待で

きる。なお、実験中に液体ヘリウムを補充するためには、ヘリウム容器内を一旦大気圧に戻す必要がある。

以上の装置開発により、軟 X 線 MCD 測定を試料温度 1.8 K で行うことが可能になった。本研究では、この装置を用いて CeRu_2Si_2 の強磁場低温 XMCD 測定を行った。その結果は第 4 章で述べる。

2.8 パルス磁場下の試料電流測定

本章の最後に、全電子収量法を用いた X 線吸収測定における、パルス磁場の影響を議論する。全電子収量法を用いた吸収測定では nA オーダーの微弱な電流を測定するため、パルス磁場による誘導電流が重畳すると測定が困難となる。時間変化する磁束 Φ を囲む閉曲線 S が存在するとき、それに生じる電場 \mathbf{E} はファラデーの電磁誘導の法則

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.34)$$

で表されるが、コイルに対しては簡単な式に変形でき、磁束 Φ によりコイル両端に生じる起電力 V は、

$$V = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.35)$$

と表される。ここで、 N はコイルの巻き数であり、磁束は断面積 A のコイルが磁場 H に置かれているとき $\Phi = \mu_0 AH$ と表される。全電子収量法のセットアップにおいて、磁束に垂直な断面積 1 mm^2 の 1 巻きループが形成されていたとして、誘導起電力とそれによって生じる電流を考える。8 ms で最大磁場 30 T に達する sin 波形のパルス磁場があるとする、角振動数 62.5π , 振幅 30 T の sin 波

$$\mu_0 H = 30 \sin(62.5\pi t) \quad (2.36)$$

で表され、起電力は

$$V = -1 \times 10^{-6} \times \frac{d}{dt} \sin(50\pi t) \quad (2.37)$$

$$= -1.5 \cos(50\pi t) \quad (2.38)$$

となり、磁場の立ち上がり時に最大値 -1.5 V になる。この電圧により流れる電流は配線のインピーダンスに依存するが、例えば 100Ω の場合、流れる電流は $150 \mu\text{A}$ であり、1 nA オーダーの測定電流に対して極めて大きな値となる。誘導電流が信号線に重畳することを防ぐには、マグネット内部で意図しないループが生じないような配線を行う必要がある。

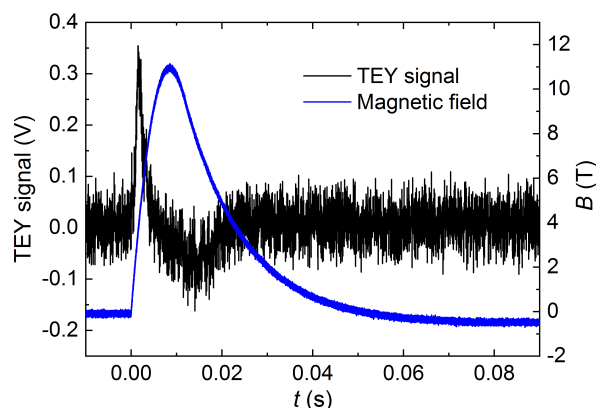


図 2.19 低温 XMCD 装置における磁場波形 (青線) と全電子収量用信号線の電圧 (黒線) の時間変化。

本研究で開発した極低温 XMCD 装置では、当初真空引き後試料交換ができない事情から、2 本の信号線を導入していた。サファイアチューブ先端に取り付けた 2 個の試料に対し、それぞれ 1 本ずつの信号線を取り付け、それらを液体ヘリウム、液体窒素の順に寒剤容器に巻き付けてサーマルアンカーをとり、チェンバー外部へと引き出した。配線は熱伝導率の低い SUS304 の同軸ケーブルを用い、マグネットボア内に入る箇所は壁との接触防止のため芯線のみ取り出している。測定器へと接続する信号線は同時に一本のみである。この接続において、2 本の信号線の一端は試料とそれを取り付けるための銀ペーストを介して互いに接続されており、他端は直接接続されてはいないが、熱アンカー部でコイルが形成され、有限のインピーダンスで結合していると考えられる。この条件下でパルス磁場を印加した場合の信号線電圧を図 2.19 に示す。パルス磁場による誘導起電力が生じており、その振幅は 4.5 V である。図 2.19 の磁場波形の立ち上がり部分を sin 波で近似し、振幅 11.1 T, 1/4 周期 8.37 ms の条件で式 (2.35) より有効ループ断面積を求めると、約 24 cm^2 となる。

この接続方法では誘導電流により試料電流の S/N 比が低下し有意な XMCD 信号の測定が行えないため、信号線を 2 本にする影響を確認する試験を行った。この試験では、試料へ接続する信号線を 1 本のみとするか 2 本とするか、未使用の信号線の端末処理をするかどうか、コンデンサバンクのグラウンドとクライオスタットのボディの電位を一致させるかの組み合わせで試験を行った。試験において、信号線を 2 本にし、未使用線は開放端とした場合磁場立ち上がりに振幅 4.4 V の起電力が生じたが、1 本のみとした場合 0.36 V と 8% に減少した。信号線 2 本のままに、未使用配線の 50Ω 終端を行う、グラウンドへ接続する等の対策を行っても測定信号へ重畳する誘導起電力に減少が見られず、断線に備え 2 本の信号線を接続することは測定を困難にする結果しかもたらさないことが判明した。この結果を受けて、本装置の配線は信号線を 1 本のみ導入することとし、それにより伝導

による熱侵入が減少する信号線の長さを半分へと短縮しバックグラウンドの低減を図ることとした。

2.9 まとめ

本章では、XAS・XMCD の測定技術を紹介し、SPring-8 BL25SU におけるパルス強磁場軟 X 線 MCD 装置の現状を解説し、さらに極低温とパルス強磁場を両立させるための装置開発について述べた。低温強磁場 XMCD 装置では、従来の装置からクライオスタットの改良、試料直近まで液体ヘリウムを導ける構造、熱輻射シールドの配置の改良という 3 点の変更を行った装置を立ち上げた。実験室における冷却性能試験の結果、試料位置で 1.8 K を達成し、ヘリウム持続時間は最長 10 時間であり放射光実験に利用可能な性能が得られた。この装置を放射光施設に持ち込んで行った実証実験の結果は、第 3 章で述べる。

第 3 章

低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証 実験—CeRu₂Si₂ のメタ磁性転移へ の応用

本研究では、今回開発した低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証実験として、希土類 4*f* 電子の遍歴性が比較的大きい系である、重い電子 Ce 化合物 CeRu₂Si₂ の軟 X 線 MCD 測定を行った。本章では、まず CeRu₂Si₂ の基礎物性および強磁場 XAS・XMCD を用いた先行研究を紹介する。次に、低温強磁場軟 X 線 MCD 装置を放射光実験に利用するために検証が必要な事項を述べ、続いて SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU で測定を行った結果を述べる。最後に、先行研究で得られた結果と本研究における結果を比較して議論する。

3.1 CeRu₂Si₂ の基礎物性

CeRu₂Si₂ は、図 3.1 に示したような、正方晶 ThCr₂Si₂ 構造をもつ [79]。図 3.2 に示した帯磁率の温度変化をみると、この物質は大きな磁気異方性を持っており、[001] 方向 (*c* 軸) に平行に磁場を印加した場合 (χ_{\parallel}) およびそれに垂直に磁場を印加した場合 (χ_{\perp}) の帯磁率の大きさは、10 K において前者が後者の約 15 倍に達する [80]。また、 χ_{\parallel} にのみ 10 K で極大が観測される。電気抵抗率の温度変化を見ると、温度低下で 220 K 近傍で最大となった後減少し、約 22 K から温度依存性が変化し、約 15 K 以下では温度に対しほぼ線形となる [80]。

CeRu₂Si₂ は低温においても磁気秩序を示さないが、*c* 軸に平行に磁場を印加すると、図 3.4 に示すように約 7.7 T において磁化の急激な増加（メタ磁性）を示す [80,81]。磁場の増加および減少においてヒステリシスは観測されていない。このメタ磁性の振る舞いは温

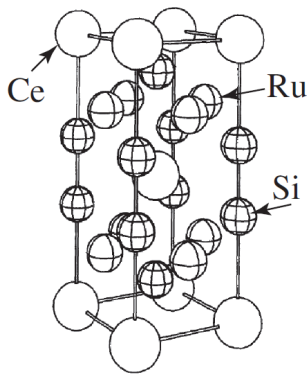


図 3.1 CeRu_2Si_2 の結晶構造。文献 [79] より転載。

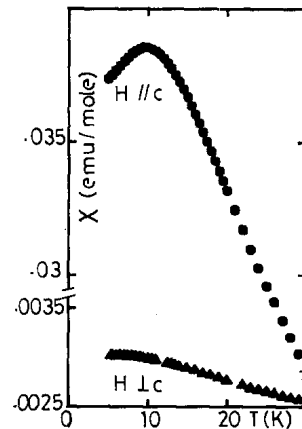


図 3.2 CeRu_2Si_2 の帯磁率 χ の温度依存性。文献 [80] より転載。

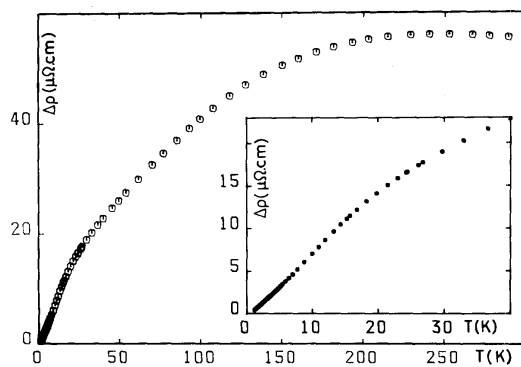


図 3.3 CeRu_2Si_2 の電気抵抗率の温度変化。 LaRu_2Si_2 の抵抗率を差し引くことで、フォノンの寄与を除いてある。挿入図は低温領域を拡大したものである。文献 [80] より転載。

度に敏感であり、図 3.5 に示した微分帯磁率 dM/dB を見ると、メタ磁性が起こる磁場に現れるピークが、温度の低下に伴いより鋭くなることがわかる。また、微分磁化のピーク幅の温度依存性を取り $T \rightarrow 0$ へ外挿すると、有限の値となることから、低温極限でもメタ磁性は有限幅を持ち、ヒステリシスを示さないことと併せて、 CeRu_2Si_2 のメタ磁性は 1 次相転移ではないとされている [81]。

メタ磁性転移に伴う異常は、磁化以外の物理量でも観測されている。ゼロ磁場では 2 K 以下において C/T は電子比熱係数 $\gamma \approx 370 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ でほぼ一定であるが、図 3.6 に示した比熱の磁場変化を見ると、7.7 T 近傍においてメタ磁性に伴う異常が現れることがわかる [82]。0.25 K ではシングルピーク構造であるが、0.5 K から 2.0 K の結果ではダブルピーク構造を持つ。この現象は、図 3.7 に示したアップスピン、ダウンスピンにそれぞれピークを持つ準粒子状態密度を仮定し、磁場下では Zeeman 効果によりスピンの依存し

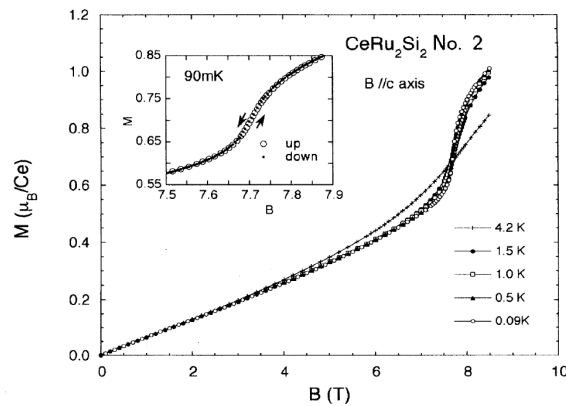


図 3.4 CeRu₂Si₂ の磁場を c 軸へ平行に印加した場合の磁化曲線。挿入図は、90 mK において、メタ磁性転移近傍における磁場上昇および下降時の磁化をそれぞれプロットしたものである。文献 [81] より転載。

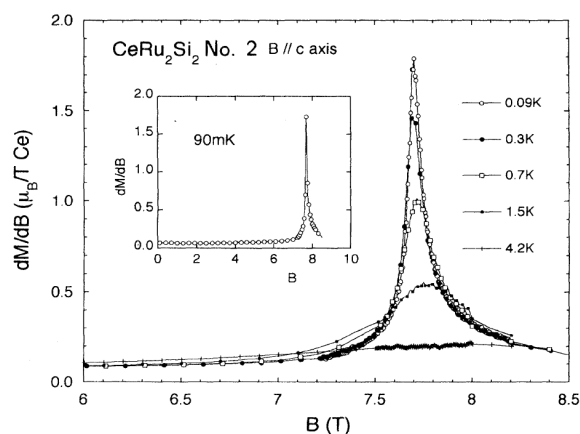


図 3.5 CeRu₂Si₂ における、磁化 M の磁場 B 微分の磁場変化。磁場は c 軸に平行に印加された。挿入図は 90 mK における測定磁場範囲全体を示したものである。文献 [81] より転載。

て状態密度が互いに逆に移動し、Fermi エネルギーを通過することでメタ磁性が現れると説明されている [82]。

3.2 CeRu₂Si₂ の強磁場 XAS・XMCD の先行研究

CeRu₂Si₂ のメタ磁性転移に伴う磁化をはじめとした物性の変化を、 $4f$ 電子状態の変化と対応させて議論するためには、強磁場下で XAS および XMCD 測定を行うことが必要である。一方、3.1 節で述べたように、メタ磁性の振る舞いは温度に敏感であり、明瞭な変化を観測するためには、約 2 K 以下の極低温下で測定を行う必要がある。

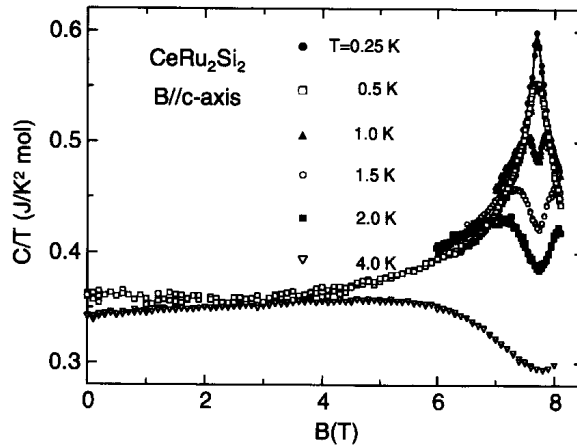


図 3.6 比熱係数 C/T の磁場変化。磁場は c 軸に平行に印加して測定された。文献 [82] より転載。

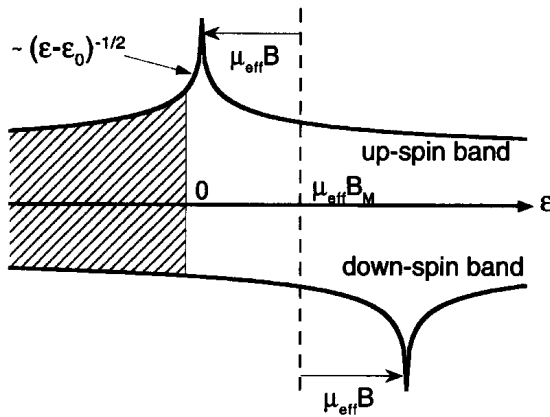


図 3.7 C/T の磁場依存性におけるダブルピークを説明する、準粒子状態密度のエネルギー依存性の模式図。文献 [82] より転載。

試料環境に超高真空が要求されない硬 X 線領域では低温強磁場環境の整備が進んでおり、CeRu₂Si₂ がメタ磁性転移を示す温度・磁場領域における XMCD 測定が行われた。松田らは、CeRu₂Si₂ の磁場中配向させた粉末試料に対し、1.8 K および最大 40 T のパルス磁場下で Ce L_3 XAS 測定を行った [44]。図 3.8 に示した吸収スペクトルにおいて、Ce³⁺ ($4f^1$) ピークとともに Ce⁴⁺ ($4f^0$) 状態を示す構造が観測された。Ce $4f$ 電子が完全な局在状態ならば $4f^1$ 状態のみが現れるため、 $4f^0$ 状態が観測されるという事実は、 $4f$ 電子が遍歴性を獲得していることを示す [44]。メタ磁性転移に伴い $4f$ 状態の局在性が強まる場合、 $4f^0$ 状態に対応する構造の強度が減少することが予想される。 $4f^1$ および $4f^0$ 成分の XAS 強度の磁場依存性 (図 3.9) を用いて、価数の磁場依存性が評価され図 3.10 の結果が得られた。磁場の増大に伴い $4f^0$ 成分の減少が見られることから、磁場による $4f$ 電子の遍歴性が減少していることがわかる。また、メタ磁性転移の臨界磁場 $H_M \approx 8$ T および

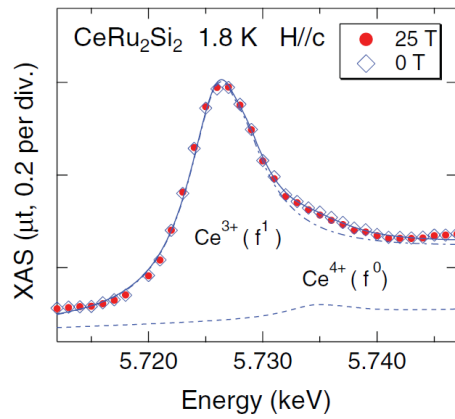


図 3.8 CeRu₂Si₂ の Ce L_3 端 XAS スペクトル。各点は実験で得られたデータを表し、実線、破線および 1 点鎖線は 0 T のデータに対するフィッティング結果を表す。文献 [44] より転載。

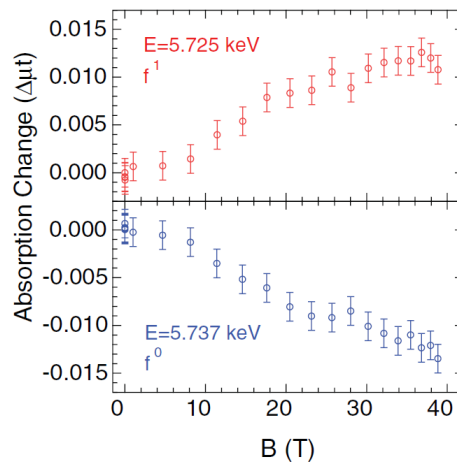


図 3.9 Ce L_3 吸収端における、 $4f^1$ ピーク 5.725 keV および $4f^0$ サテライト 5.737 keV 強度の磁場依存性。文献 [44] より転載。

約 20 T 近傍で傾きが変わることがわかる。一方、 H_M を超えても $4f^0$ 成分の減少が続くことから、メタ磁性転移によって Ce が完全な局在状態になるのではないことが指摘された。

軟 X 線領域における強磁場 XAS および XMCD 測定は岡根らによって行われた。彼らは、CeRu₂Si₂ および低温で強磁性を示す CeRu₂Ge₂ に対し、Ce $M_{4,5}$ 端 XAS および XMCD を、4.6–250 K の温度範囲で最大 10 T の定常磁場のもと行った [83]。図 3.11 に彼らによる XAS および XMCD スペクトル測定の結果を示す。常磁性の CeRu₂Si₂ と強磁性の CeRu₂Ge₂ の基底状態の違いを反映して $4f^0$ 成分の強度が異なり、より遍歴的な CeRu₂Si₂ において主ピークより高エネルギー側にサテライト構造が現れることに反映さ

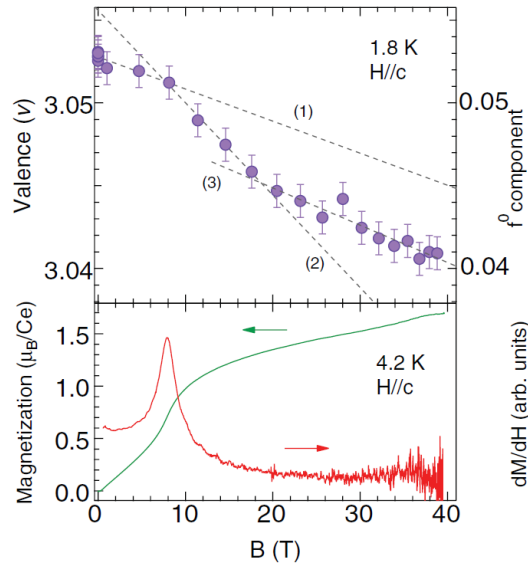


図 3.10 (a) Ce L_3 XAS より評価された Ce の価数および $4f^0$ 成分比の磁場依存性。
(b) 磁化 M およびその磁場微分 dM/dH の磁場依存性。文献 [44] より転載。

れる。CeRu₂Si₂ において、メタ磁性転移が観測される温度領域で XMCD 測定を行えば、磁化の伸びに対応して XMCD 強度が増大することが予想される。ところが、図 3.12 に示した XMCD ピーク強度の磁場依存性をみると、4.6 K における変化は不明瞭であり、4.6 K およびメタ磁性転移が消失する 10 K における強度の差分をとることで、7.7 T 近傍に折れ曲がり観測されるに留まる。XMCD スペクトル形状を見ると、図 3.13 のように $H < H_M$ および $H > H_M$ において形状の変化は観測されていない。

このように、強磁場 X 線分光を用いた先行研究では、40 T までの硬 X 線吸収分光によりメタ磁性転移に伴う価数変化、すなわち $4f$ 電子数から遍歴性が減少することが示唆されているが [44]、XMCD 測定は行われておらず磁気偏極の変化との対応は未解明である。また、硬 X 線では $2p \rightarrow 5d$ 遷移を見るため、 $4f$ 状態を直接観測していないという曖昧さが残る。一方、 $4f$ 状態が遷移の終状態となる軟 X 線領域の XAS・XMCD 実験では、メタ磁性転移に伴う XMCD 強度の変化は不明瞭で、かつ全体的なスペクトル形状の変化は観測されておらず、測定温度が十分低温でなかった可能性が指摘されている [83]。本研究で開発した低温強磁場 XMCD 装置を用いて、軟 X 線領域で、かつ明瞭なメタ磁性が観測される 2 K 以下の温度領域で強磁場 XAS・XMCD 測定を行い、転移前後の $4f$ 電子数変化および $4f$ 磁気モーメント変化の同時測定を行えば、メタ磁性転移に伴う $4f$ 電子の遍歴-局在性変化と磁性との対応関係が明らかになることが期待される。

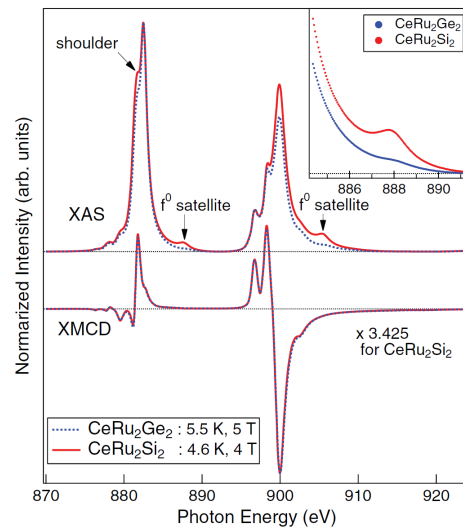


図 3.11 CeRu_2Si_2 および CeRu_2Ge_2 の $\text{Ce } M_{4,5}$ XAS および XMCD スペクトル。各スペクトルの強度は M_5 吸収ピークで規格化されている。挿入図は主図の f^0 サテライト近傍の拡大図である。文献 [83] より転載。

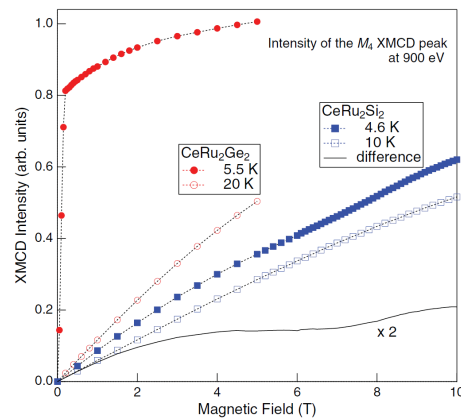


図 3.12 CeRu_2Ge_2 および CeRu_2Si_2 の $\text{Ce } M_4$ 吸収端ピークにおける XMCD 強度の磁場依存性。実線は、 CeRu_2Si_2 の 4.6 および 10 K における XMCD 強度の差分である。文献 [83] より転載。

3.3 低温強磁場 XMCD 装置の課題

本研究で開発した低温強磁場 XMCD 装置において、強磁場発生技術はこれまでのパルス磁場 XMCD で実績のあるものであり、低温は実験室における冷却試験で 1.8 K に到達できることを確認した。この装置を放射光実験に利用するには、さらに以下の事項を検討する必要がある。

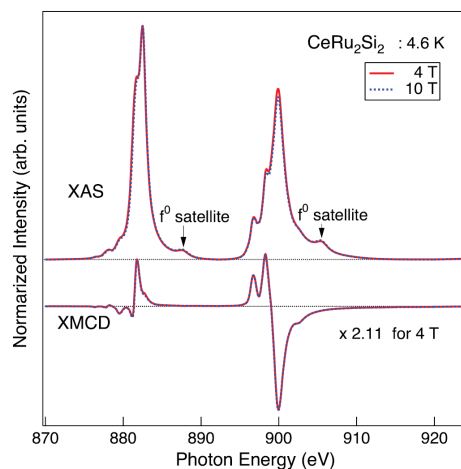


図 3.13 CeRu₂Si₂ の 4.6 K における Ce $M_{4,5}$ 端 XAS および XMCD スペクトル形状の磁場変化。各スペクトルの強度は、XAS の M_5 ピークエネルギーを基準に規格化されている。文献 [83] より転載。

1. 装置内部で試料劈開できない構造であるが、表面敏感な全電子収量法で測定が可能であるか。
2. 試料を極低温にした状態で測定可能であるか。
3. 極低温かつ強磁場下で測定可能であるか。

軟 X 線領域の MCD 測定では検出深さ数 nm の全電子収量法を用いるため、従来の装置では超高真空中でその場劈開した試料を測定していた。しかし、今回開発した装置では薄肉のサファイアパイプを用いるため、強度上劈開機構を取り付けられない。そのため、従来の装置で試料表面処理後に一旦大気下に取り出し、低温装置に取り付けた上で再び真空引きを行う必要があることから、この場合においても信号測定が可能であるか検証が必要である。次の課題は、低温強磁場装置において試料電流の取り出しができて、それが極低温下においても測定可能であるかどうかである。これを確認するため、低温ゼロ磁場環境下で XAS 測定を行い、先行研究で報告されたスペクトルと比較を行った (3.5 節)。最後に、極低温環境下でパルス強磁場を印加した測定が可能であるかどうかを検証した (3.6 節)。

3.4 吸収スペクトルへの大気暴露の影響の検証

以下、3.3 節に挙げた、低温強磁場 XMCD 装置を放射光実験に用いるときの課題を順に検証する。はじめに、表面敏感な全電子収量法を用いた軟 X 線領域の XAS・XMCD 測定において、試料表面処理後大気圧の空气中に一旦取り出すことによる、スペクトルへの影響を検討する。そのために、超高真空中で試料表面処理が可能な従来の XMCD 装置を

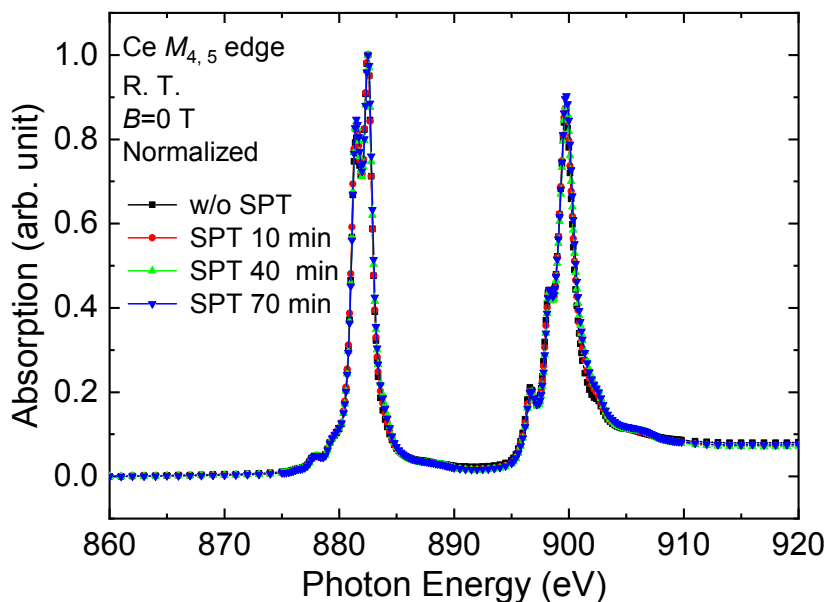


図 3.14 CeRu_2Si_2 における $\text{Ce } M_{4,5}$ 端吸収スペクトル。測定は室温ゼロ磁場で行った。試料を測定チェンバーに導入したままのもの (w/o SPT) および Ar イオンスパッタを 10, 40 および 70 分行った場合のスペクトルを示す。各スペクトルの強度は M_5 吸収端ピーク 882.5 eV で規格化を行った。

用いて、大気圧下から導入した直後と、表面原子層を Ar イオンミリングにより削り取った場合のスペクトルの比較を行った。

実験は、SPring-8 BL25SU において、ビームライン常設の電磁石 XMCD 装置を利用した。この装置では、軟 X 線 MCD 測定に必要となる清浄表面を得るために、超高真空環境において試料の破断および Ar イオンミリングが可能であり、さらに酸化防止のため表面への Ru スパッタを行うことができる。試料は超高真空チェンバーに導入後、表面処理を行う前と Ar イオンミリングを行った場合のスペクトル測定を室温で行った。試料は、Czokralski 法で作製された CeRu_2Si_2 単結晶である。この試料は、東北大学金属材料研究所の青木グループより提供していただいた。試料は c 軸と平行に X 線が入射するように取り付けた。

室温ゼロ磁場における XAS スペクトルを図 3.14 に示す。各スペクトルは 860 eV における強度を 0 にオフセットし、 M_5 吸収端ピーク 882.5 eV で規格化した。Ar ミリングを行う前後でスペクトル形状はほぼ一致し、酸化物ピークは観測されなかった。902 eV 近傍の小さな肩構造の強度のスパッタ前後における強度の変化が観測されたが、Ce 酸化物はこのエネルギーにピークを持たず [84]、さらにミリング時間の増加で強度が増加することから、表面の不純物による構造ではないと考えられる。以上の結果より、今回用いた CeRu_2Si_2 試料では大気に暴露することによる影響は無視できると考えられる。

3.5 極低温ゼロ磁場 XAS 実験

低温強磁場 XMCD 装置を用いた実験は、従来のパルス磁場軟 X 線 MCD 実験と同様に、SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU で行った。全電子収量法による軟 X 線分光測定のためには、試料の測定面を清浄表面とする必要があるが、低温 XMCD 装置では冷却性能を優先するために薄肉のサファイアパイプを利用したため、強度上劈開機構を取り付けることができない。そのため、最初にビームライン常設の電磁石 XMCD 装置を用いて表面処理を行った。まず、電磁石 XMCD 装置のサンプルホルダーへ、試料をトールシールを用いて取り付けた。試料をチェンバー内に導入後、 10^{-7} Pa 台の超高真空環境下で試料の破断を行った。劈開面である *c* 面を測定面とし、酸化を抑制するため、表面に Ru 金属のスパッタを行った。その後試料をチェンバーから取り出し、低温 XMCD 装置のサファイアコールドフィンガー先端へトールシールを用いて取り付けを行った。

低温強磁場 XMCD 装置は、まず輸送のために分割したクライオスタットおよびマグネットチェンバーを実験架台上に組み付け、サンプルホルダーとなるサファイアパイプを取り付けるためのステンレス管を取り付けた状態とした。試料をサファイアパイプに取り付けた後、ステンレス管へ固定し、全電子収量のための信号線を銀ペーストを用いて取り付けた。次に、クライオスタットをマグネットチェンバー方向へ移動させ、サファイアパイプ先端がマグネット中心になる位置で固定し、ベローフランジを締結した。最後に、ビームライン接続部のフランジを締結した。

はじめに、ゼロ磁場で測定した Ce $M_{4,5}$ 吸収スペクトルを図 3.15 に示す。測定温度は 300 K, 4.4 K および 2.2 K である。スペクトルは、左右円偏光に対する吸収強度の平均をとり、860.0 eV の値が 0 になるようオフセットした。温度による吸収係数の変化や測定位置のわずかな違いによってスペクトル強度が異なるため、このままではスペクトル形状の比較を直接比較することができない。そこで、以下の方法でバックグラウンドの差引および規格化を行った。例として、図 3.16 に 2.2 K における XAS スペクトルのバックグラウンド差引処理を示す。まず、図 3.16 の赤線に示す線形のバックグラウンドを差し引いた。続いて、XAS で通常用いられる arctan 型の関数を用いて、吸収端より高エネルギー側のエッジジャンプと呼ばれる構造を差し引いた。arctan 型関数の高さは、910–920 eV の平均値とした。これらの処理を行うことで、図 3.16 の橙線のスペクトルが得られた。同様の操作を図 3.15 に示したすべてのスペクトルに対して行い、 M_5 吸収端ピーク 882.5 eV の強度で規格化を行った。

図 3.17 に、Ce M_5 吸収ピークで規格化を行ったスペクトルを、先行研究で報告された 4.6 K の XAS スペクトルと共に示す。図 3.17 を見ると、本研究で得られたスペクトルは、先行研究で報告されたスペクトル形状とほぼ一致したことから、低温強磁場 XMCD 装置

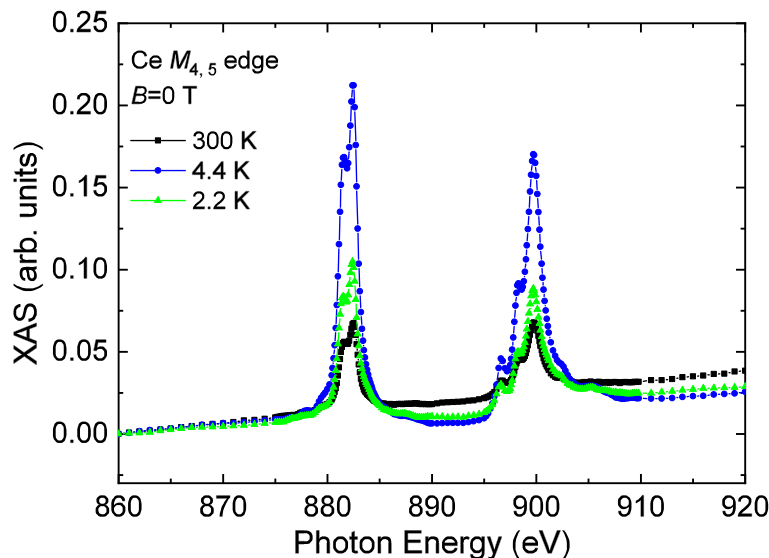


図 3.15 低温強磁場 XMCD 装置で測定した、 CeRu_2Si_2 の $\text{Ce } M_{4,5}$ 端吸収スペクトル。X 線は試料 c 軸と平行に入射した。各スペクトルは 860.0 eV が 0 になるようオフセットを行った。

で全電子収量法による試料電流測定が正常にできることが確認され、また今回の試料では表面をキャップすれば一旦大気圧下の空気にさらした影響は無視できることが判明した。また、2.2 K における 887.4 および 905.2 eV の小さなピークは、先行研究の $4f^0$ サテライトに対応する。高エネルギー側の M_4 吸収端における $4f^0$ サテライト近傍の強度は、先行研究のものより小さいが、これはバックグラウンドの差引方法に依存するものと考えられる。また、今回の測定において各測定温度におけるピーク構造に変化は見られなかった。

3.6 極低温強磁場 XAS・XMCD 測定

続いて、2.2 K においてパルス磁場を印加し、XAS および XMCD 測定を行った。パルス磁場測定では、図 3.18 に示すように、全電子収量 (TEY) 信号 I_{\pm} 、入射強度 $I_{0,\pm}$ および磁場 B の時間変化として信号が得られる。ここで、添え字 $+, -$ は円偏光のヘリシティを表す。図 3.18 からわかるように、 I_{\pm} にはパルス磁場発生に伴って誘導電流による大きなバックグラウンドが重畳している。これを取り除くため、以下の手順で信号処理を行った。まず、シャッターを閉じ、試料に X 線を照射せずにパルス磁場を印加した場合の試料電流 I_{BG} を測定した。次に、 I_{\pm} より I_{BG} をバックグラウンドとし、差 $I_{\pm} - I_{\text{BG}}$ をとった。続いて、 I_0 で割ることで規格化を行い、左右円偏光に対する吸収係数 $\mu_{\pm} = (I_{\pm} - I_{\text{BG}}) / I_{\pm}$ を図 3.19 のように得た。XAS 信号は平均 $(\mu_+ + \mu_-) / 2$ と定義され、XMCD 信号は差分 $\mu_+ - \mu_-$ と定義される。図 3.19 を見ると、 I_{BG} を引くことで、パルス磁場の立ち上がりお

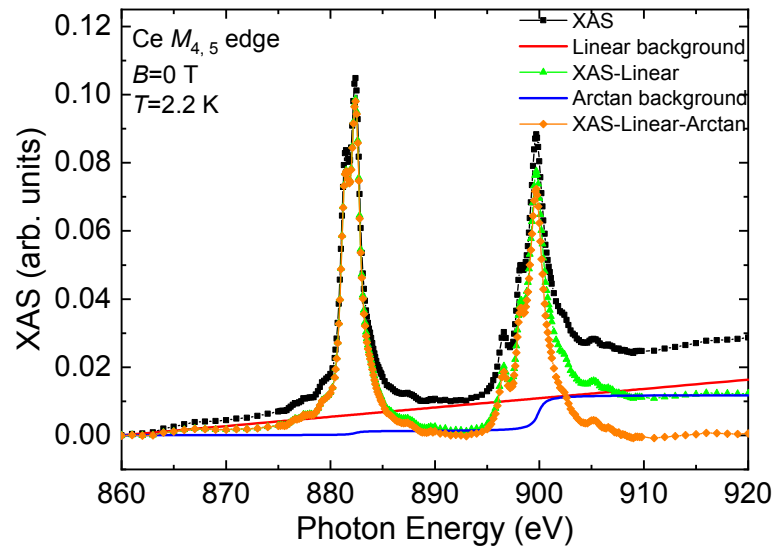


図 3.16 2.2 K における XAS からのバックグラウンド差引の例。黒線は図 3.15 に示したスペクトルであり、赤線は線形のバックグラウンド、緑線は黒線のスペクトルより線形バックグラウンドを引いたものである。さらに、arctan 型のバックグラウンド (青線) を引くと橙線のスペクトルが得られる。

よび 20 ms 近傍のスパイク状のバックグラウンドは軽減されているが、時間に依存して大きく振動する構造は残っている。

図 3.19 より XAS および XMCD 信号を求め、それらを磁場に対する変化としてプロットすると図 3.20 のようになる。XAS 信号では、磁場印加によるバックグラウンドの差引が不完全であることから大きな見かけ上の信号が乗り、信号強度の本質的な磁場依存性を議論するのは難しい。一方、左右円偏光の差分である XMCD では、図 3.19 で見られた振動構造が差し引かれている。

M_4 吸収端ピークにおいて、コンデンサバンクの充電圧を 1000, 1250 および 1880 V にしてパルス磁場を印加した場合に得られた XMCD の磁場依存性をプロットすると、図 3.21 のようになる。また、100 データ点の平均をとると図 3.22 のようになる。図 3.22 を見ると、最大磁場を変えた各測定で XMCD の磁場依存性が異なり、特に充電圧 1880 V における最大 30 T の測定では、磁場発生に伴う大きな見かけ上の信号が重畳していることがわかる。複数回の積算を行えば統計精度を向上させることが可能であるが、最大磁場 30 T における測定では、統計誤差よりも大きな磁場印加に伴うアーティファクトが存在することから、測定精度向上にはまず磁場発生に伴うバックグラウンドの低減が必要である。

続いて、 M_5 および M_4 吸収端各 10 エネルギー点に対して行ったパルス磁場測定を用いて評価した、強磁場 XMCD スペクトルを示す。測定は最大磁場 20 T のパルス磁場下で行い、図 3.18 および 3.19 に示したものと同様に、X 線を入射しない場合のバックグラウン

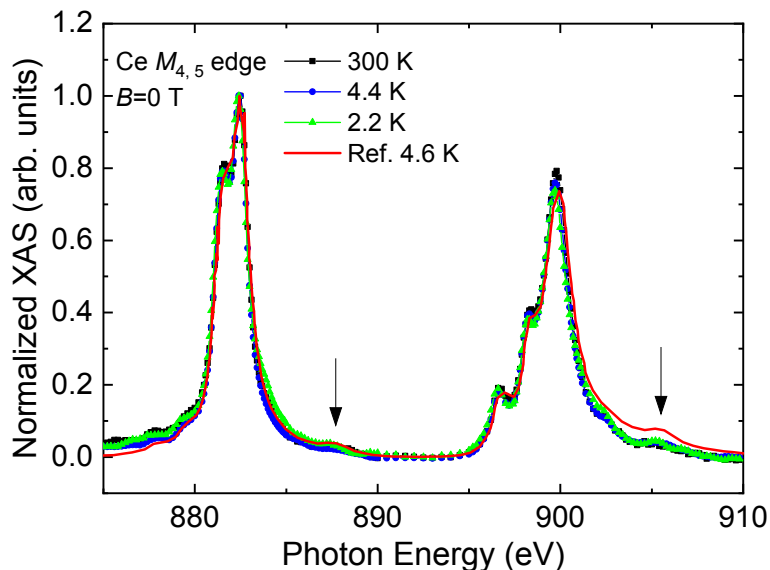


図 3.17 低温強磁場 XMCD 装置で測定した、 CeRu_2Si_2 の $\text{Ce } M_{4,5}$ 端吸収スペクトル。測定温度は 2.2, 4.4 および 300 K である。文献 83 fig. 5 における、4.6 K, 4 T で測定された XAS スペクトルを比較のためにもプロットした。

ドを差し引いた。各エネルギー点における XMCD の磁場依存性に対し、2 T おきに ± 1.0 T の範囲の平均値をとり、光子エネルギーに対する XMCD 強度変化の形に整理することで、各磁場における XMCD スペクトルを得た。磁場掃引の降磁過程における XMCD スペクトルを図 3.23 に示す。899.9 eV における XMCD ピークに着目すると、磁場印加に伴い強度が増加する傾向が見られ、さらに 8 T および 10 T の間で強度に大きな変化が見られることから、メタ磁性転移に伴う $\text{Ce } 4f$ 磁気モーメントの変化を捉えていると考えられる。一方、XAS スペクトルと合わせ、XMCD の磁気光学総和則を用いた精密な議論を行うには、さらに高精度な測定を行う必要がある。

最後に、先行研究で報告された磁化 M および軟 X 線 MCD の結果と比較を行う。図 3.23 における M_4 吸収端ピーク 899.9 eV に着目し、降磁過程における XMCD 強度の磁場変化をプロットしたものが図 3.24 である。ともにプロットした XMCD の結果は、Okane らによって行われた 4.6 K における M_4 吸収端ピーク強度の磁場変化であり [83]、磁化の結果は Haen らによって行われた 1.35 および 4.2 K におけるものである [80]。XMCD 強度は、15 T における値が Haen らの磁化の値に一致するようプロットした。XMCD の先行研究では、磁化にスケールするような XMCD 強度の変化は観測されなかったが、本研究では低温測定を実現したことで、メタ磁性転移に伴う XMCD 強度の急増を観測することに初めて成功した。なお、先行研究における 4.6 K の結果が 4.2 K の磁化とスケールしない理由は明らかでないが、長時間の測定による試料表面の劣化や、メタ磁性の振る舞いに 0.4 K の温度差が大きく影響している可能性などが考えられる。

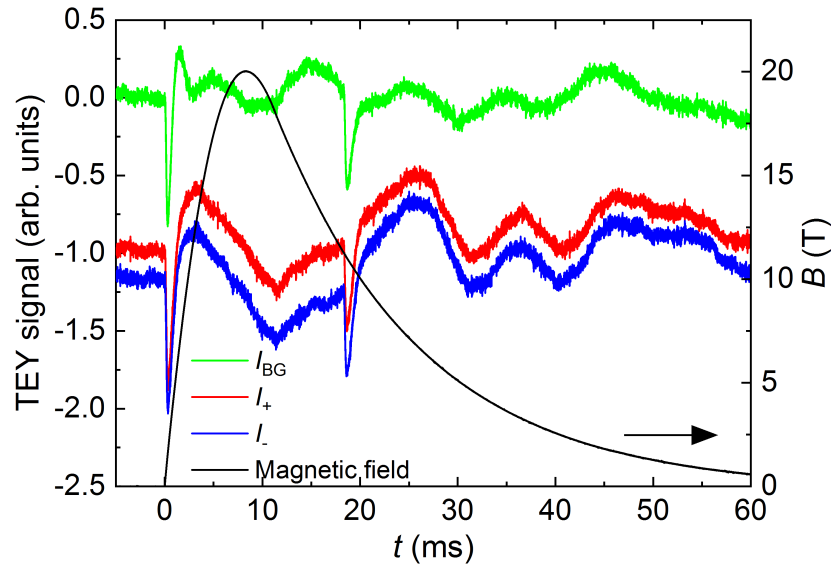


図 3.18 2.2 K で測定した、Ce M_4 XMCD ピーク 899.9 eV における、全電子収量法による試料電流 I_{\pm} および磁場 B の時間変化。添え字 \pm は円偏光 X 線のヘリシティを表す。 I_{BG} はシャッターを閉じ、試料に X 線を照射せずに磁場を印加した場合のバックグラウンドである。

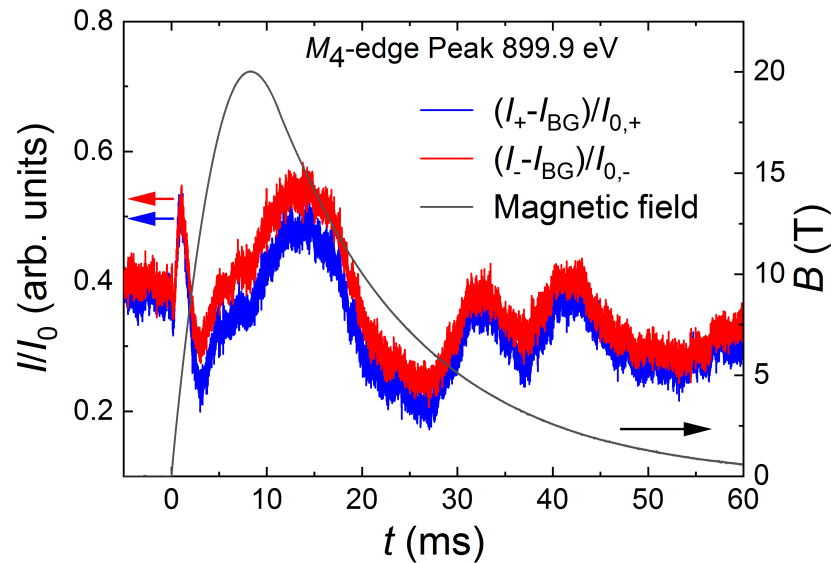


図 3.19 入射強度 $I_{0,\pm}$ で規格化した吸収強度 I_{\pm} の時間変化。

最後に、より大きな XMCD を生じる物質に適用した場合に測定可能であるか考察する。図 3.22 に示した XMCD の磁場変化において、16 T における XMCD の平均値は、XAS の平均値の約 12% である。また、16 T における XMCD 信号の誤差を評価すると約 27% となる。そのため、吸収に対する XMCD 信号の比が CeRu₂Si₂ の 2.3 倍以上生じるような物質であれば、誤差よりも大きな信号が得られることになる。例として、第 4 章で示し

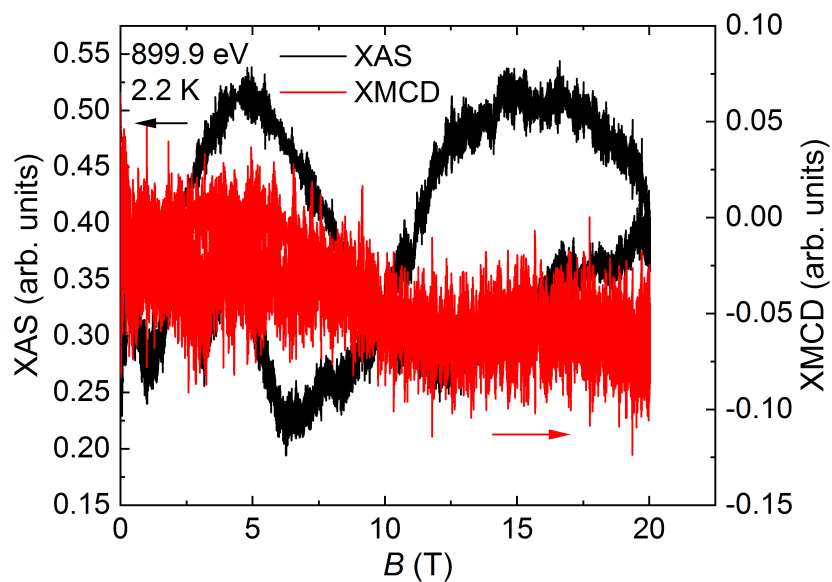


図 3.20 2.2 K で測定した、Ce M_4 XMCD ピーク 899.9 eV における、XAS および XMCD の磁場変化。図 3.19 に示した吸収係数から、XAS は左右円偏光の平均、XMCD はそれらの差分をとり、磁場に対する依存性として再プロットしたものである。

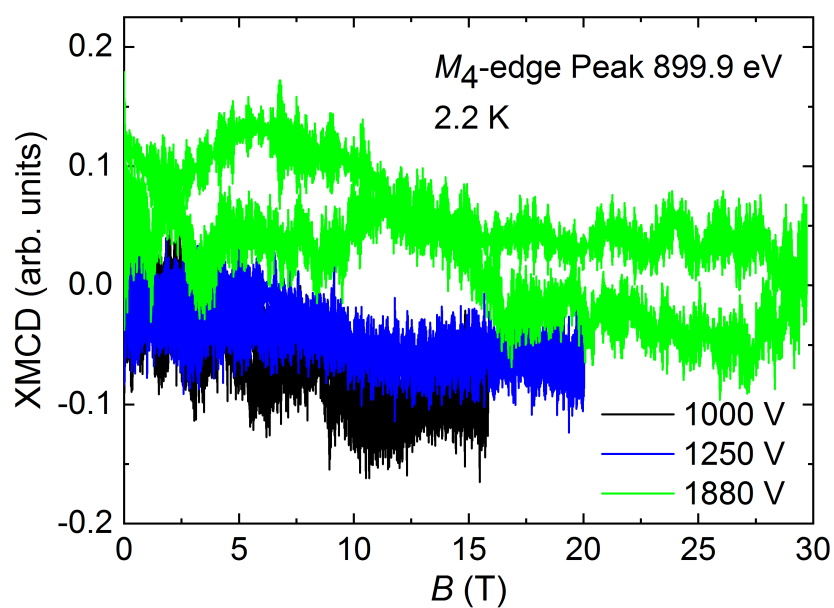


図 3.21 種々の最大磁場で測定した、Ce M_4 XMCD ピーク 899.9 eV の XMCD 強度の磁場変化。凡例に示した電圧は、パルス磁場発生装置のコンデンサ充電電圧である。

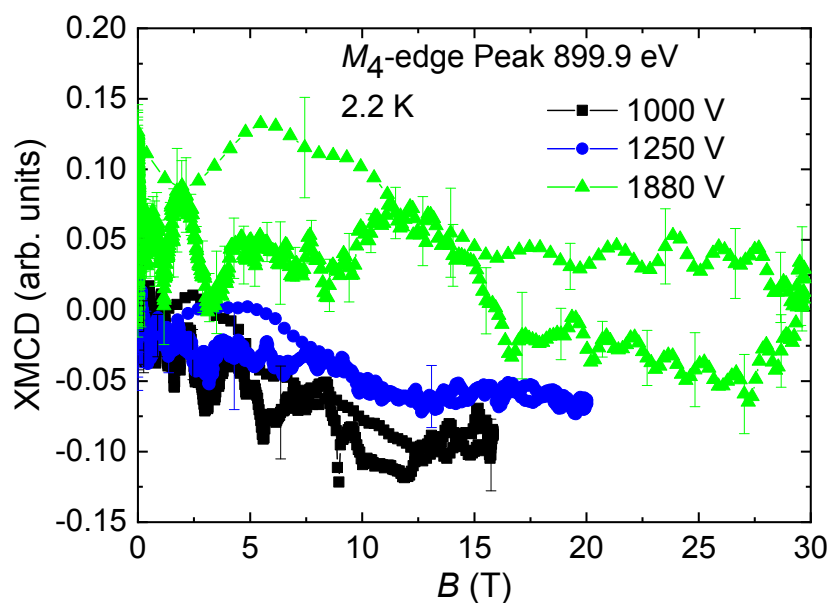


図 3.22 種々の最大磁場で測定した、Ce M_4 XMCD ピーク 899.9 eV の XMCD 強度の磁場変化。図 3.21 で示した XMCD 強度の磁場変化における、100 データ点の平均をシンボルで示した。凡例に示した電圧は、パルス磁場発生装置のコンデンサ充電電圧である。

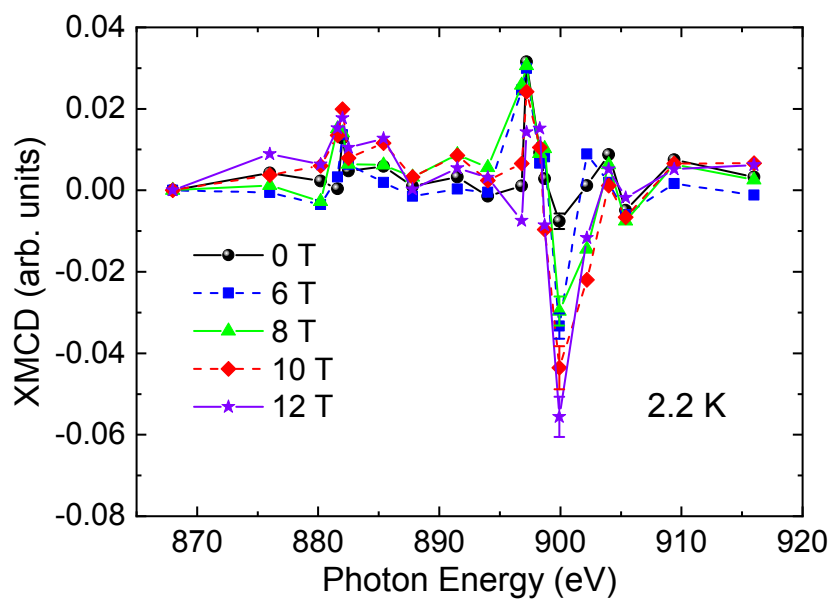


図 3.23 2.2 K における降磁過程の Ce $M_{4,5}$ 吸収端 XMCD スペクトル。各磁場のスペクトルは、 ± 1.0 T における XMCD の磁場変化を平均して得られたものである。

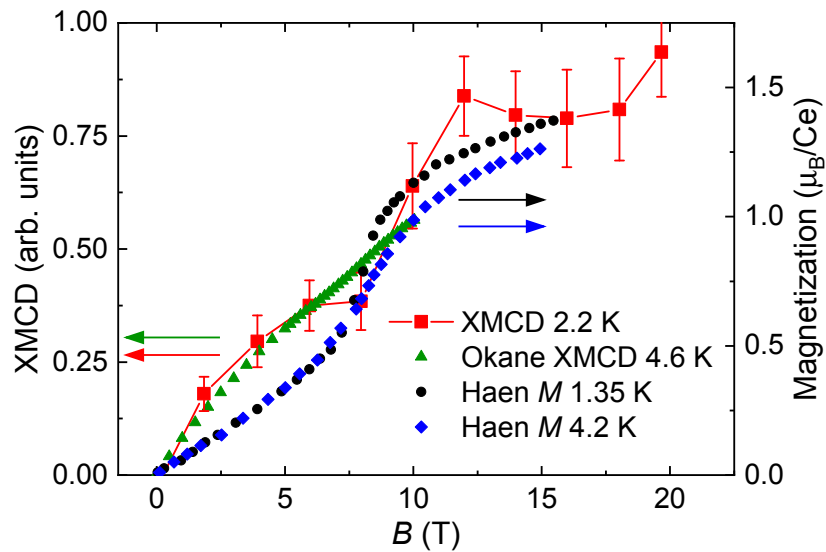


図 3.24 本研究で得られた 2.2 K における M_4 吸収ピーク XMCD の磁場変化と、先行研究の 4.6 K における XMCD [83] および 2.2, 4.2 K で測定された磁化曲線 [80]。

た $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における Eu^{2+} ピークに着目すると、XMCD 信号は吸収の平均に対し 75% の強度があるため、相対的な実験誤差は CeRu_2Si_2 の場合の約 1/6 まで小さくなり、XMCD 強度の議論に十分な精度が得られると期待できる。

3.7 まとめ

本研究で開発した低温強磁場 XMCD 装置を用いた CeRu_2Si_2 の $\text{Ce}M_{4,5}$ 端 XAS および XMCD 測定では、低温無磁場で XAS スペクトルを得ることに成功し、さらにパルス強磁場測定ではメタ磁性転移に伴う XMCD 強度変化の観測に成功した。一方、定量的な議論を行うためには、パルス磁場印加に伴う誘導電流を低減するための装置改良が課題である。

第 4 章

Eu(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ の磁場誘起価数転移

本章では、4*f* 電子が比較的局在的な Eu における価数揺動および磁場誘起価数転移を取り上げる。本研究では、EuA₂B₂ 型化合物 (A: 遷移金属元素、B: Si or Ge) における磁場誘起価数転移に伴う 4*f* 電子状態の変化を解明するため、Eu(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ の強磁場軟 X 線吸収・MCD 測定を行って、Eu 価数及び価数選択的磁化の強磁場下の振る舞いを研究した。本章では、まず EuA₂B₂ 型化合物の物性を *c-f* 混成強度の違いによって整理し、次に価数揺動を示す化合物の基礎物性を紹介する。さらに、価数揺動系に対する強磁場 XMCD 実験の先行研究と関連する理論を紹介する。続いて、本研究で行った強磁場 XAS・XMCD の実験結果を解説し、磁場誘起価数転移における価数と磁化の対応および、磁化測定によるバルクの価数転移と XMCD による表面効果を含む価数転移の違いを議論する。

4.1 EuA₂B₂ 型化合物における *c-f* 混成強度と磁性

Eu 化合物において、*c-f* 混成強度を変化させることで多様な物性を示すものとして、EuA₂B₂ 型化合物 (A: 遷移金属元素、B: Si or Ge) が知られている。この化合物は、図 4.1 に示すような正方晶 ThCr₂Si₂ 構造を持ち、A サイトおよび B サイトの元素を変化させることで、*c-f* 混成強度を調整することができる。Eu 化合物において *c-f* 混成強度を変化させた場合の模式的な相図を図 4.2 に示す [85, 86]。 *c-f* 混成が小さい場合、磁気モーメントを持つ Eu²⁺ ($S = 7/2, L = 0, J = 7/2$) 状態が安定であり、低温の基底状態において磁気秩序を示す。多くの場合反強磁性を示し、EuNi₂Ge₂ [87], EuRh₂Si₂ [88] などがある。 *c-f* 混成が大きくなると、伝導電子を介して 4*f* 電子が遍歴性を獲得し、Eu²⁺ および非磁性の Eu³⁺ ($S = L = 3, J = 0$) 状態の間で価数揺動が生じる。価数揺動は EuCu₂Si₂ [19], EuIr₂Si₂ [20, 22], EuPd₂Si₂ [21] などでも報告されている。

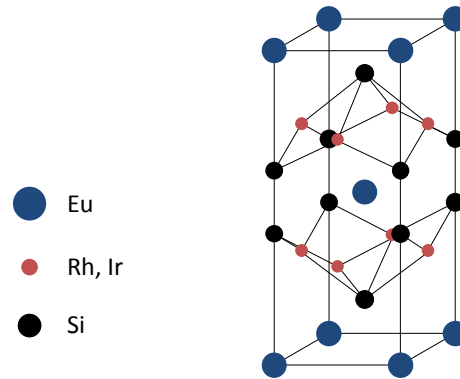


図 4.1 ThCr_2Si_2 構造の模式図。 EuA_2B_2 化合物では、青円、赤円および黒円の位置にはそれぞれ Eu, A および B 原子が入る。

c - f 混成強度は、元素置換だけでなく、圧力や磁場といった外部変数の変化によっても変化させることが可能である。圧力は波動関数の重なりを大きくして c - f 混成を強める効果があるのに対し、磁場は Zeeman エネルギーの利得により $4f$ 局在モーメントを復活させ、 c - f 混成が小さい状態を安定化させる効果がある。例えば、大気圧下で反強磁性基底状態を持つ EuRh_2Si_2 に 1.0 GPa を印加すると価数揺動状態が誘起される報告 [89]、低温ゼロ磁場で価数揺動を示す EuPd_2Si_2 に対し 93 T の磁場を印加するとほぼ 2 価状態へ転移するという報告 [90] などが存在する。Eu 化合物の価数揺動では、Ce や Yb の場合と比較して、2 つの価数状態間のエネルギー差が比較的小さく、比較的大きな価数変化が生じることが特徴である [91]。そのため、実験的に到達可能な大きさの磁場や圧力によって価数状態を大きく変化させることが可能であり、価数変化に伴う $4f$ 電子状態の変化を研究するための題材として適した物質系である。

4.2 EuA_2B_2 型価数揺動物質の基礎物性

本節では、価数揺動を示す EuA_2B_2 型化合物における基礎物性に関する先行研究を紹介する。Eu 化合物における価数揺動現象は、 EuCu_2Si_2 において最初に発見された [19]。この物質の帯磁率は、図 4.3 に示すように、Curie 則に従う Eu^{2+} と van Vleck 常磁性による小さな帯磁率を示す Eu^{3+} の間の値をとり、低温まで磁気秩序を示す転移は見られない [92]。 Eu^{2+} と Eu^{3+} の帯磁率を内挿して価数を評価すると室温で 2.62, 50 K で 2.86 となる [92]。室温に保ったまま圧力を印加すると帯磁率が低下する傾向が見られ、圧力により Eu^{3+} が安定化することがわかる。図 4.4 に示した電気抵抗率の温度変化では、低温で T^3 に比例するが、室温近傍の高温では、通常の金属における T に比例する振る舞いとは

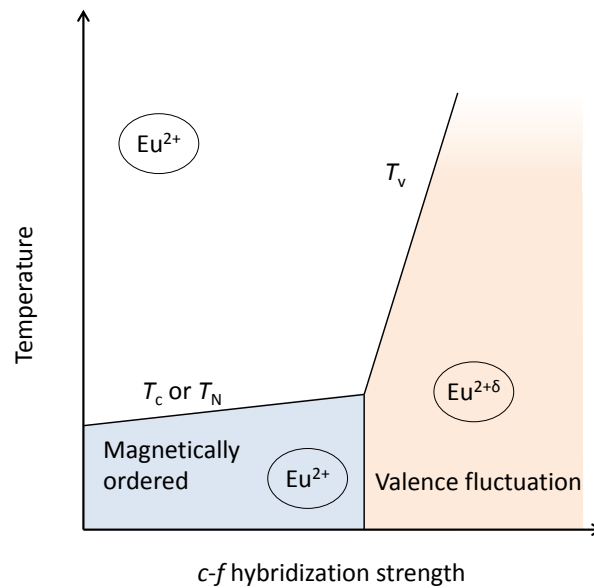


図 4.2 Eu 化合物における、 c - f 混成強度を変数とした模式的な相図。 T_C および T_N はそれぞれ強磁性体の Curie 温度および反強磁性体の Néel 温度を表し、 T_V は価数転移温度を表す。文献 [85,86] を参考に作成。

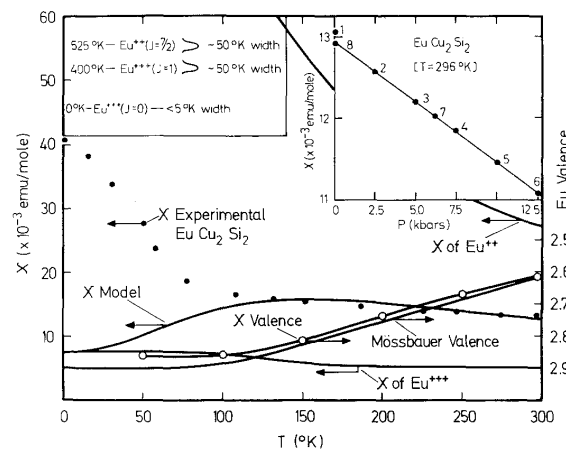


図 4.3 EuCu_2Si_2 における帯磁率 χ の温度依存性。 χ of Eu^{2+} および Eu^{3+} はそれぞれ自由イオンにおける Eu^{2+} および Eu^{3+} の帯磁率である。 χ model は文献中の理論モデルによる χ の計算結果である。右軸は χ およびメスbauer分光から決定した Eu 価数である。挿入図は、室温における χ の圧力変化である。文献 [92] より転載。

異なる温度依存性を示している [92]。

磁場効果を考えると、 Eu^{2+} が $J = 7/2$ で大きな磁気モーメントを持つのに対し、 Eu^{3+} は基底状態では非磁性であるから、磁場を印加することで Eu^{2+} が優勢な状態へと価数変化が誘起されることが予想される。 EuA_2B_2 型化合物の中には、磁場で誘起される価数変化が磁化の急激な跳びを伴う 1 次相転移として観測されるものも存在する。この現象は、

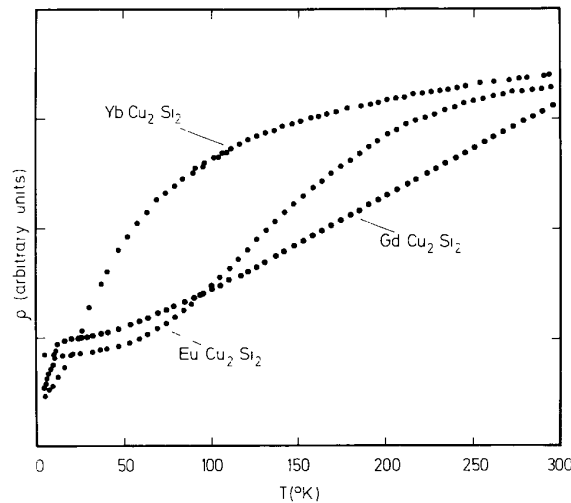


図 4.4 EuCu_2Si_2 における電気抵抗率 ρ の温度依存性。 YbCu_2Si_2 および GdCu_2Si_2 の ρ もともに示してある。文献 [92] より転載。

和田らによる EuPd_2Si_2 の強磁場磁化測定によって最初に見いだされた [90]。この物質は、価数に温度依存性が存在し、130 K における 2.8 価から 180 K では 2.3 価へ変化することが知られている。彼らは、この物質の低温相において 100 T までのパルス磁場下で磁化を測定し、図 4.5 に示したように、93 T 近傍においてヒステリシスを持つ磁化の急激な変化が生じることを見いだした [90]。また、飽和磁化が Eu^{2+} 状態の理論値 $7 \mu_B/\text{Eu}$ に達することから、図 4.5 における磁化の跳びが、価数揺動状態から Eu^{2+} 状態への磁場誘起価数転移であると結論した。磁場で誘起される価数変化が磁化の跳びとヒステリシスを持つ 1 次相転移の振る舞いを示すのに対し、温度変化で誘起される価数変化は連続的である。

EuPd_2Si_2 の Pd を Pt に置換した系 $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ および Si を Ge で置換した $\text{EuPd}_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ に対する強磁場磁化測定も行われており、図 4.6 のように、価数転移磁場 H_V と転移温度 T_V は比例関係にあり、価数転移は 1 つのエネルギースケールで説明できることが指摘された [93, 94]。

磁場で誘起される 1 次の価数転移は、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ でも報告されている。この物質では、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ の組成域において価数揺動状態を示すことが報告されている [95]。和田らは、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($0.50 \leq x \leq 0.95$) に対して帯磁率、磁化および L_3 吸収端 XAS 測定を行い、 $0.70 \leq x \leq 0.82$ の組成域で温度誘起価数転移が存在する [96]。また、 $0.75 \leq x \leq 0.82$ では、磁化に跳びを伴う磁場誘起価数転移が観測された。 $x = 0.82$ の組成で最も低い転移磁場を示し、その値は 36 T と報告された。

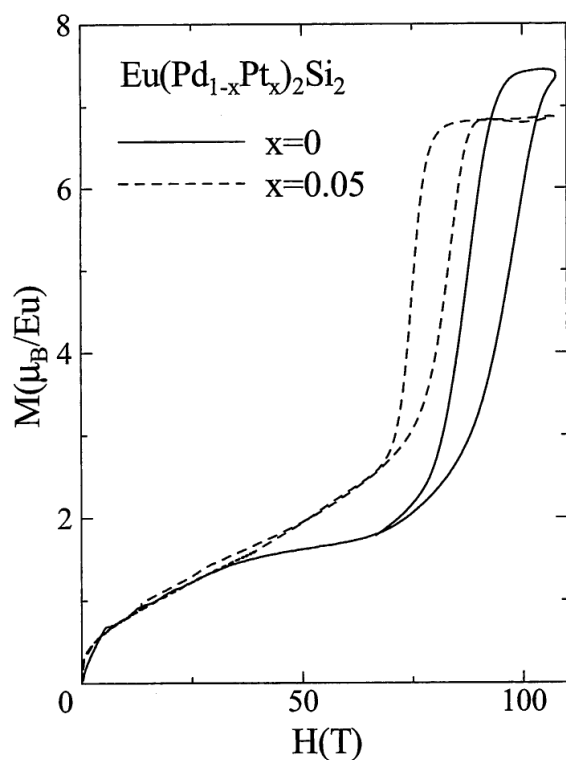


図 4.5 EuPd_2Si_2 および $\text{Eu}(\text{Pd}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})_2\text{Si}_2$ の 6 K における磁化の磁場依存性。文献 [90] より転載。

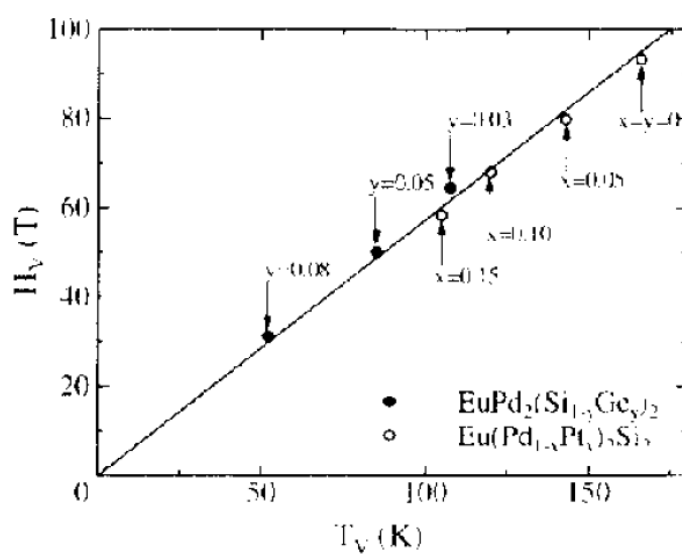


図 4.6 $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ および $\text{EuPd}_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ における、価数転移磁場 H_V および転移温度 T_V の対応。文献 [94] より転載。

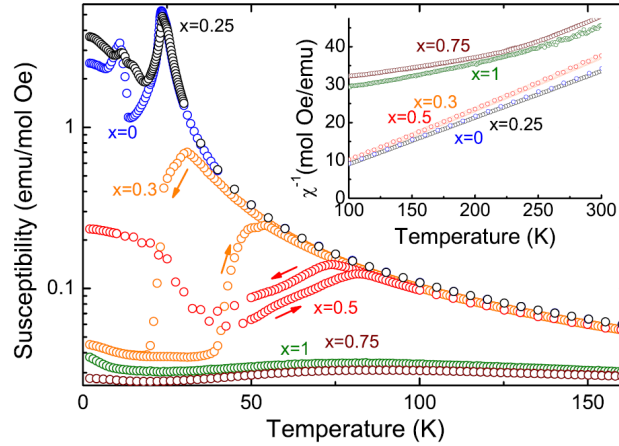


図 4.7 単結晶 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における帯磁率の温度変化。磁場は c 軸に垂直に印加された。挿入図は逆帯磁率の温度変化を示す。文献 [85] より転載。

4.3 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の先行研究

最近 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 系より低い価数転移温度を示す $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ が Seiro と Geibel により報告された [85]。価数転移温度と転移磁場はスケールするため [93, 96]、この物質ではより低い転移磁場を期待できる。本節では、まず文献 85 に沿って $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の物性を説明する。

$\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における室温の Eu 価数状態は組成に依存し、 $x \leq 0.25$ では純粋な Eu^{2+} 状態である一方、 $x > 0.30$ では価数揺動状態を示す。結晶構造は、価数揺動を示す多くの EuA_2B_2 型化合物と同じ、正方晶 ThCr_2Si_2 構造である。格子定数は、 x が増加するにつれて a および c とともに単調に減少する。イオン半径は Eu^{3+} よりも Eu^{2+} の方が大きいいため、格子定数と Eu 価数には相関があることが知られており、格子定数を参照物質と比較することで価数が評価された。それによると、室温において $x = 0$ (EuRh_2Si_2) は純粋な 2 価であるが、Ir 比の増加に従って価数が増加し、 $x = 1.0$ (EuIr_2Si_2) では 2.3 価とされる。

図 4.7 に、Seiro らによる帯磁率の温度依存性を示す。 $x \leq 0.25$ では、約 23 K にピークを持ち、低温で反強磁性基底状態を示す。一方、 $0.3 \leq x < 0.7$ では反強磁性転移は見られない。この組成域において、高温では Curie-Weiss 則に従うのに対し、低温では小さく温度に依存しない帯磁率を示し、これらの状態間で 1 桁以上の帯磁率の跳びとヒステリシスを持つ 1 次の温度誘起価数転移を示す。 $x \leq 0.7$ では、帯磁率の跳びは消え、ブロードなピークを持つことから、価数の温度変化が連続的になることが示唆される。

図 4.8 に示すように、電気抵抗率の温度変化も報告されている。 $x = 0$ では降温とともに

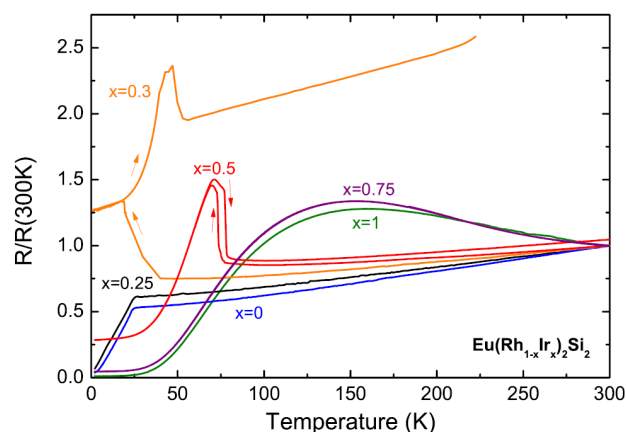


図 4.8 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における電気抵抗の 300 K の値に対する比の温度依存性。文献 [85] より転載。

に抵抗率が減少し、ネール温度 T_N で折れ曲がりを出す。一方、 $x \leq 0.3$ では、室温から温度を下げると単調に減少した後、価数転移温度においてステップを示す。 $x \leq 0.7$ では、150 K 近傍にブロードな極大構造を示し、最低温では 2 桁以上の減少が見られる。この振る舞いは近藤格子系と類似することが指摘されている。

図 4.7 および図 4.8 に示した電気抵抗率および帯磁率測定の結果から、図 4.9 に示す相図が得られている。温度誘起価数転移を示す組成域において、最も低い転移温度 T_V をもつ $x = 0.3$ では約 30 K であり、これは $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ で最も低い価数転移温度を持つ $x = 0.82$ における 65 K よりも低い [85,96]。転移温度と転移磁場はスケールするため、転移磁場も低いことが期待でき、パルス磁場 XMCD で到達可能な 40 T の磁場でも価数変化を飽和させることができると考えられる。実際に、光田らによる多結晶 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ に対する強磁場磁化測定において、 $x = 0.3$ の組成では 15 T 以下の低い磁場で磁場誘起価数転移が起きており、また T_V と転移磁場 B_V が $B_V (\text{T}) = 0.36T_V (\text{K})$ でスケールすると報告されている [97]。

4.4 価数揺動を示す EuA_2B_2 型化合物の分光実験

Eu 化合物において、Eu が価数揺動状態にあることを分光学的手法により直接確認した初めての報告は、Bauminger らによる EuCu_2Si_2 のメスバウアー分光である [19]。 ^{151}Eu 核を用いたメスバウアー分光では、純粋な Eu^{2+} もしくは Eu^{3+} 状態をとる物質に対し、スペクトルのピーク位置、すなわちアイソマーシフトが異なることが知られている。2 価の物質では -8.7 から -14.5 mm/s の範囲、3 価の物質では -1.0 から 3.6 mm/s の範囲である [19]。図 4.10 に、この研究で報告された、300 K で測定された EuAg_2Si_2 , EuFe_2Si_2 および 20 K から 673 K で測定された EuCu_2Si_2 のスペクトルを示す。 EuAg_2Si_2 は Eu^{2+} 状態、

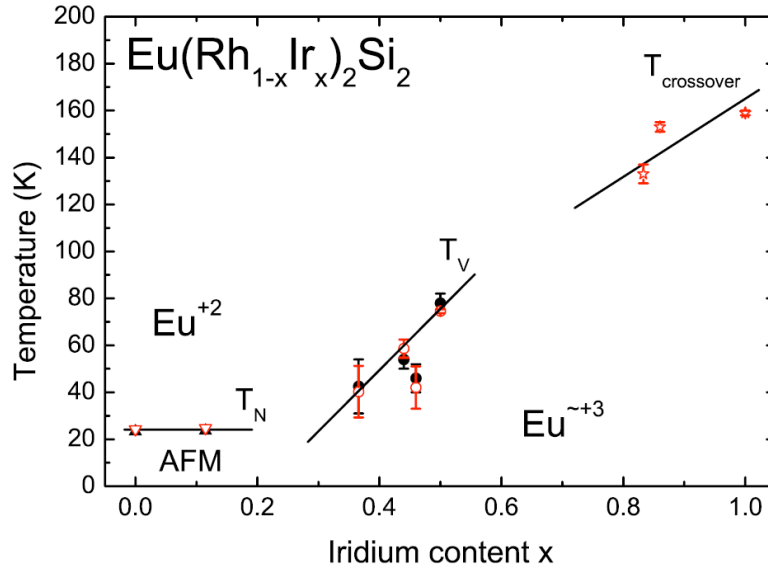


図 4.9 抵抗率 (赤) および帯磁率 (黒) から決定された $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の相図。1 次転移を示す組成域 $0.3 \leq x \leq 0.5$ では、昇温および降温過程の平均をとった。文献 [85] より転載。

EuFe_2Si_2 は Eu^{3+} 状態をとる物質であり、アイソマーシフトはそれぞれ -0.7 mm/s および -11.4 mm/s である。一方、 EuCu_2Si_2 のスペクトルをみると、ピーク位置が EuAg_2Si_2 と EuFe_2Si_2 の中間に位置し、また温度に依存してその位置が変化することがわかる。ピーク位置が整数価数のアイソマーシフトの中間に現れるため、 EuCu_2Si_2 では Eu^{2+} および Eu^{3+} 状態が揺らいでいると説明された [19]。また、ピーク位置は 2 状態の占有率の変化、即ち価数変化を表す。

EuCu_2Si_2 では、Hatwar らによる L_3 吸収端 XAS も報告されている [27]。図 4.11 に示した EuCu_2Si_2 および Eu^{2+} 状態をとる参照物質 EuCu_2Ge_2 の XAS スペクトルを示す。 EuCu_2Ge_2 がシングルピークであるのに対し、価数揺動を示す EuCu_2Si_2 では 2 つの価数状態を持つことに対応して、ダブルピークを持つことがわかる。また、300 K から 77 K へ温度変化させると、 Eu^{2+} ピークに対する Eu^{3+} ピークの強度比が増加し、低温では価数が 2 価方向へと変化することが示された。

外部磁場による価数変化を分光で捉えた最初の実験は、Scherzberg らによって行われた、 EuCu_2Si_2 における 12.8 T の磁場下のメスバウアー分光である [98]。この報告では、 ^{151}Eu メスバウアー分光を、温度範囲 4.2–320 K において 12.8 T の磁場下で行うことで、アイソマーシフトの温度変化および磁場変化が測定された。図 4.12 に彼らが測定したメスバウアー分光スペクトルを示す。磁場を印加せずに温度を変化させた測定では、温度に依存してアイソマーシフトが変化していることがわかる。その大きさから評価された価数は、4.2 および 300 K に対しそれぞれ 2.80 および 2.59 である。一方、12.8 T の磁場を印加し

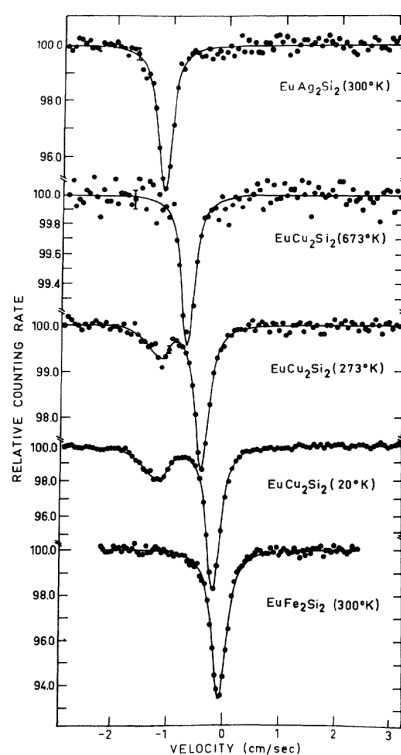


図 4.10 EuAg_2Si_2 , EuFe_2Si_2 および EuCu_2Si_2 のメスバウアースペクトル。文献 [19] より転載。

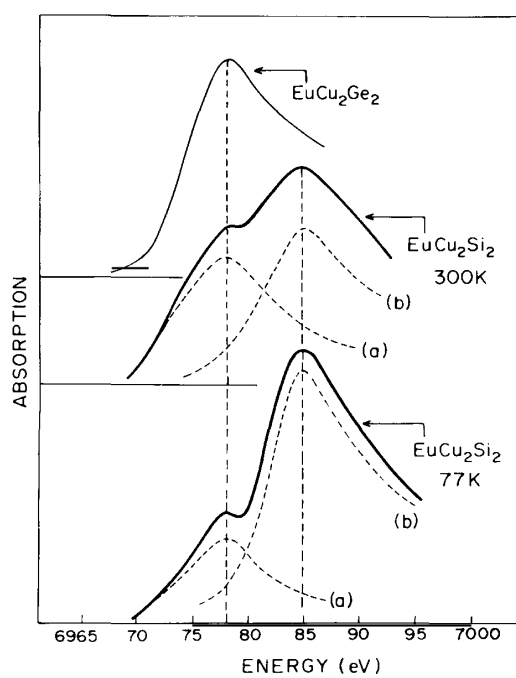


図 4.11 EuCu_2Si_2 と EuCu_2Ge_2 の L_3 吸収端 XAS スペクトル。文献 [27] より転載。

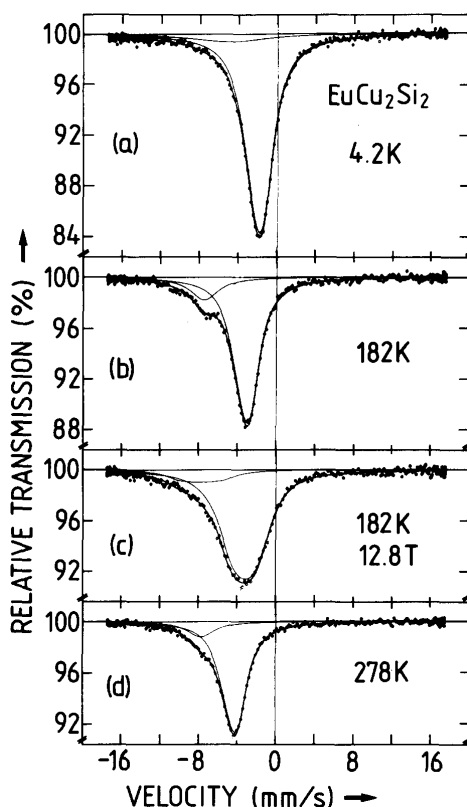


図 4.12 EuCu_2Si_2 の ^{151}Eu メスバウアースペクトル。(a), (b) および (d) は外部磁場なしで測定されたスペクトルである。(c) は 12.8 T の磁場下で測定された。文献 [98] より転載。

た測定では、180 K において最も大きいアイソマーシフトへの磁場効果が見られた。磁場印加に伴うシフト量の変化 0.20 mm/s は、 Eu^{2+} 方向への 0.015 価のシフトに対応する。

4.5 強磁場 XAS・XMCD による磁場誘起価数転移の研究

4.5.1 硬 X 線領域における実験

EuA_2B_2 化合物では、強磁場磁化測定により、 $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ や $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ などの磁場誘起価数転移が見出された。磁場誘起価数転移による c - f 混成の変化を議論するには、価数を定量的に評価する分光学的手法が必要である。 EuA_2B_2 型化合物の価数転移の臨界磁場は、比較的低い $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ においても 36 T であり [96]、超伝導マグネットでは到達できない磁場領域である。そのため、磁場誘起価数転移の実験にはパルス磁場が必要である。一方、分光測定にパルス磁場を組み合わせるには、 μs から 10 ms 程度の磁場発生時間の間に十分な光子カウント数が得られる高強度な光源が必要であり、放射光とパルス磁場を組み合わせた実験により、Eu 化合物の磁場誘起価数転移がはじめて

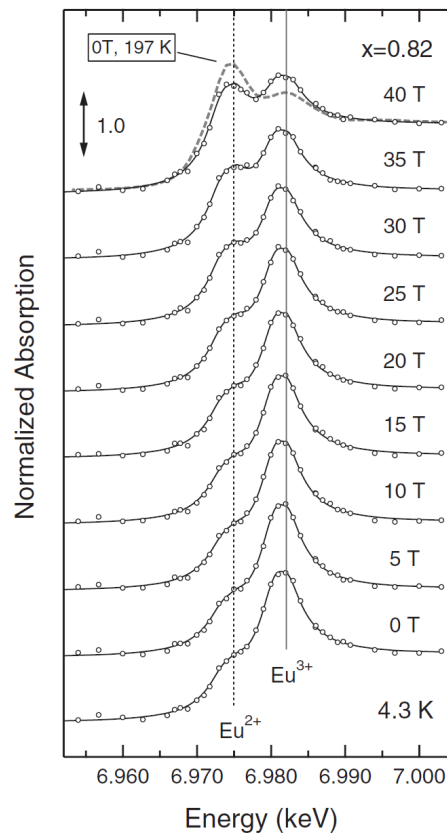


図 4.13 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82$) の 4.3 K における $\text{Eu } L_3$ 吸収端スペクトル。円は実験で得られたデータ、実線はフィッティング結果である。文献 [91] より転載。

捉えられた。松田らは 2008 年に $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82, 0.85$) に対して強磁場 XAS 実験を行った [91]。この実験は放射光を用いた硬 X 線吸収分光に対し、ミニコイルとコンデンサバンクを組み合わせた最大 44 T が発生可能なパルス磁場を導入して行われた。図 4.13 に示した、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82$) における $\text{Eu } L_{2,3}$ 吸収端 XAS の磁場変化では、磁場増加に伴い磁気モーメントを持つ Eu^{2+} 状態ピークの相対強度が増加することがわかる。スペクトルのカーブフィッティングにより、0 T で 2.75 であった価数が 40 T では 2.33 価に変化する、磁場誘起価数転移に伴う価数変化が定量的に明らかになった。さらに、この物質に対し $\text{Eu } L_{2,3}$ 吸収端 XMCD 実験も行われ、光学遷移の終状態である $\text{Eu } 5d$ 状態における磁気偏極の変化を捉えた [41]。この実験では、図 4.14 に示すように、 $J = 7/2$ で磁気モーメントを持つ Eu^{2+} だけでなく、基底状態で非磁性 ($J = 0$) の Eu^{3+} にも XMCD 信号が観測された。彼らは、 Eu^{3+} XMCD 信号の起源として、 Eu^{3+} の励起状態 $J = 1$ と基底状態 $J = 0$ の混成効果、もしくは $c-f$ 混成により Eu^{2+} の磁気偏極が伝導電子の偏極を介して Eu^{3+} 状態の $5d$ 偏極が誘起される効果の 2 つを指摘した。

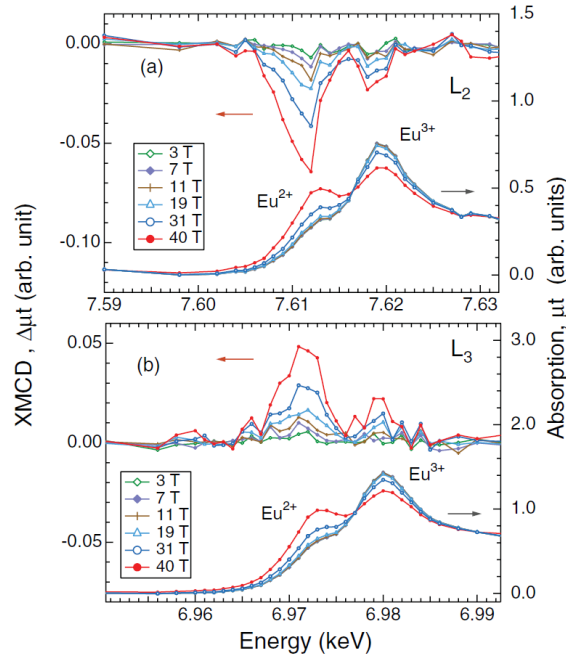


図 4.14 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82$) の 5 K における (a)Eu L_2 吸収端および (b)Eu L_3 吸収端 XAS および XMCD スペクトルの磁場変化。文献 [41] より転載。

4.5.2 軟 X 線領域における実験

硬 X 線領域の Eu $L_{2,3}$ 吸収端では、Eu $5d$ 電子が観測され、 $4f$ 電子の情報は $4f$ - $5d$ 間の交換相互作用を通じて間接的に得られる。一方、軟 X 線領域の Eu $M_{4,5}$ 吸収端では、 $3d \rightarrow 4f$ 遷移を観測するため、遷移の終状態として Eu $4f$ 電子を直接観測できる。中村らは、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82$) に対して、Eu $M_{4,5}$ 吸収端 XAS および XMCD 測定を 21 T のパルス磁場の下で行った [70]。図 4.15 に示したように、XAS では価数変化に対応したピーク強度のわずかな変化があり、XMCD では磁気偏極の増大に伴うピーク強度の絶対値の増加が観測された。彼らは XAS をフィッティングにより Eu^{2+} と Eu^{3+} 成分に分離し、各成分の強度比を評価することで図 4.16 に示した価数の磁場依存性を得た。その結果は 0 T において 2.7 価であり、 L 吸収端で得られた 2.8 価とは違いがある。彼らはさらに、 Eu^{2+} 成分がスピン磁気モーメントのみを持ち、 Eu^{3+} 成分の van Vleck 常磁性が軌道成分から生じることを利用し、XMCD のスピンと軌道の総和則を適用することで、図 4.17 に示した価数選択的磁化の磁場依存性を得た。 $4f$ 状態を直接観測する Eu $M_{4,5}$ 吸収端における結果では、 Eu^{2+} の磁化はバルクの磁化曲線と符合する。また、 Eu^{3+} 成分において、 L 吸収端では大きな XMCD が観測されたが、 M 吸収端では図 4.17 のように小さな値であり、van Vleck 常磁性の影響は小さい。さらに、価数と磁化の磁場依存性は 20 T

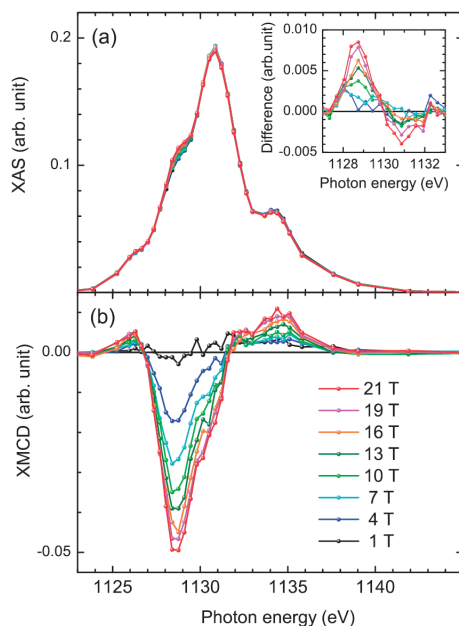


図 4.15 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.82$) の $\text{Eu } M_5$ 吸収端における (a) XAS スペクトル及び (b) XMCD スペクトル。挿入図は、各磁場強度の XAS および 1 T における XAS の差分である。測定温度は 7 K である。文献 [70] より転載。

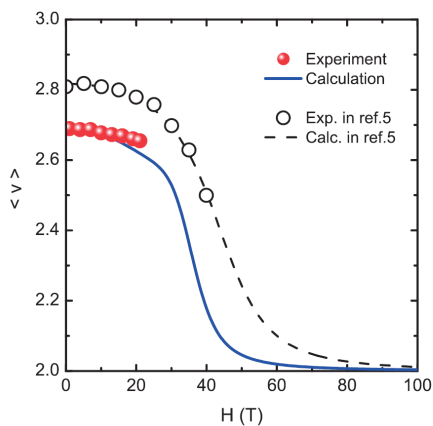


図 4.16 XAS から評価された $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ $x = 0.82$ の Eu 価数の磁場依存性。赤い円と青線は、それぞれ中村らによる軟 X 線実験による値と不純物アンダーソンモデル (SIAM) による理論値。白い円と破線は松田らによる硬 X 線実験で得られた値と SIAM による理論値。文献 [70] より転載。

までであるがよい符合を示した。一方、最大磁場 21 T では転移磁場に到達せず、磁場誘起価数転移における価数および価数選択的磁化の全貌を実験的に捉えることはできていなかった。

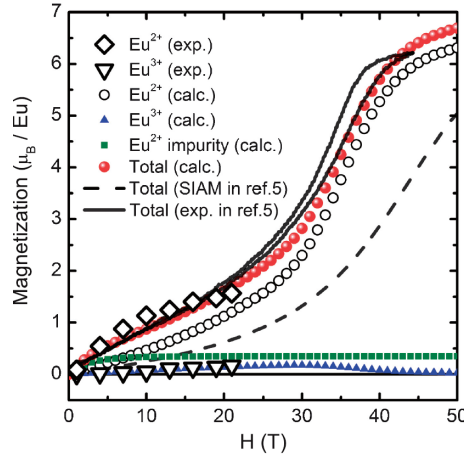


図 4.17 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ $x = 0.82$ の種々の方法で評価された磁化曲線。◇と▽は中村らによる軟 X 線 MCD 実験によるものであり、○、▲、■、●は SIAM を用いた理論計算の結果、実線と破線はそれぞれ松田らによる硬 X 線 MCD における理論と実験の結果を表す。文献 [70] より転載。

4.6 価数揺動系の XAS・XMCD を説明する理論

松田らによる強磁場 XAS および XMCD の実験結果を説明するため、不純物アンダーソンモデル (Single Impurity Anderson Model, SIAM) に外部磁場の効果を取り入れた理論が導入された [91]。さらに小谷らにより、SIAM による価数および磁化の理論値と実験との乖離を説明する効果を取り入れた拡張が行われた [99]。不純物アンダーソンモデルは、伝導電子の中に磁性不純物として局在スピが入った状態をモデル化したものである。Eu の価数転移を説明する理論では、図 4.18 に示すように、 $\text{Eu}^{3+} J = 0$ を基底状態とし、励起状態として $\text{Eu}^{2+} J = 7/2$ 状態および $\text{Eu}^{3+} J = 1$ が存在するとして、基底状態からのエネルギー差および $J = 0$ と $J = 7/2$ 状態間の混成を取り入れる。そのハミルトニアンは、小谷らの表式を用いると

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & E_0 |0\rangle \langle 0| + \sum_{J_z=-1}^1 (E_1 - g_1 \mu_B J_z h) |1, J_z\rangle \langle 1, J_z| \\
 & + \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} (E_{7/2} - g_{7/2} \mu_B J_z h) |7/2, J_z, c\rangle \langle 7/2, J_z, c| \\
 & + \sum_{J_z=-7/2}^{7/2} V (|0\rangle \langle 7/2, J_z, c| + |7/2, J_z, c\rangle \langle 0|) \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

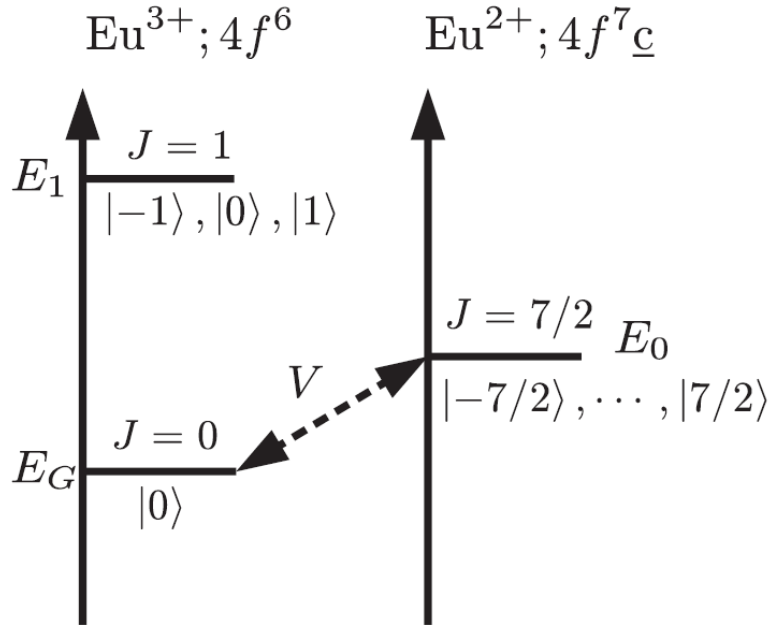


図 4.18 Eu の価数転移を説明する理論で考慮するエネルギースキーム。Eu³⁺ $J=0$ を基底状態として、Eu²⁺ $J=7/2$ および Eu³⁺ $J=1$ 状態のエネルギーを考慮する。また、Eu³⁺ $J=0$ および Eu²⁺ $J=7/2$ 状態間の混成 V を取り入れる。文献 [91] より転載。

となる。第 1 項は Eu³⁺ の $J=0$ 基底状態、第 2 項は $J=1$ の励起状態を表す。第 3 項は Eu²⁺ の $J=7/2$ 状態を表し、第 4 項は基底状態 $|0\rangle$ および Eu²⁺ の $J=7/2$ 状態 $|7/2, J_z, c\rangle$ 状態との混成を表す。 E_0, E_1 および $E_{7/2}$ はそれぞれ $J=0, 1$ および $7/2$ 状態の、外部磁場がない場合のエネルギーである。 g は Landé の g 因子を表し、 $J=1$ および $7/2$ 状態に対してそれぞれ $g_1 = 1.5$ および $g_{7/2} = 2.0$ である。

松田らが行った硬 X 線実験の理論解析では、価数の磁場変化を再現するようにパラメータを決定し、スペクトルの磁場変化を説明することにも成功した。一方、同じパラメータを用いて磁化を計算すると、実験を再現しなかった。特に、低磁場領域の立ち上がりが理論では小さいこと、実験では強磁場で飽和する傾向を示すが、理論ではそれを再現しないことが問題であった。

小谷らは、軟 X 線領域の実験結果の理論解析を行った。彼らは、SIAM による理論値と実験結果の乖離を説明するため、以下の 3 つの効果を取り入れて理論を改良した。まず、磁場誘起価数転移が 1 次相転移であることに着目し、SIAM における 2 つのパラメータ、すなわち価数状態間の混成強度 V および Eu²⁺ と Eu³⁺ 基底状態間の励起エネルギー Δ を価数変化前後で異なるものとして考えた。次に、実験結果における低磁場領域の磁化の立ち上がりを説明するため、価数転移に寄与しない 5% の Eu²⁺ 成分を磁性不純物として取り入れた。最後に、Eu³⁺ の van Vleck 常磁性による磁化を取り入れた。SIAM とそれに加

えた以上3点の補正により、磁化曲線を理論的に説明することに成功し、さらに軟X線MCDでえられた低磁場相の価数および価数選択的磁化も再現した。一方、強磁場相の軟X線MCD実験は、印加可能な磁場の制約から実施されてなかったため、強磁場相でも小谷らの理論が成立するかどうかは未検証である。

磁場誘起価数転移における強磁場相を軟X線MCD実験により観測するためには、発生可能磁場を引き上げるか、より転移磁場の低い物質を探索するか、もしくはその両方が必要である。最近、実験技術面では最大40 Tのパルス磁場を用いた軟X線MCD実験が可能となり、物質面ではより低い転移磁場が期待できる金属間化合物 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ が報告された。そこで、本研究では $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ に対して強磁場軟X線MCD測定を行うことで、磁場誘起価数転移の全貌を明らかにすることを目指した。次節以降で実験の詳細を述べ、結果を議論する。

4.7 実験方法

本研究では、多結晶 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) に対し、パルス強磁場下の $\text{Eu } M_5$ 吸収端 XAS・XMCD 測定および強磁場磁化測定を行った。XAS および XMCD 実験は、SPring-8 の軟X線ビームライン BL25SU にて行った。強磁場分光装置は2.6節で解説したものをを用いた。本実験では、パルス磁場として耐圧4 kV、静電容量13.6 mFのコンデンサにより108.8 kJのエネルギーをコイルに投入し、最大磁場39.3 Tが得られるセットアップを用いた。パルスの繰り返し間隔はコイルの冷却時間に依存し、最大磁場印加時で約20分である。

XMCD 実験に必要な左右円偏光は、2台のヘリカルアンジュレータによる光を切り替えて利用した。切り替えはキッカーマグネットにより電子軌道を制御することで行い、切り替え周期は1 Hzとした。信号検出には、軟X線吸収分光で標準的な全電子収量 (TEY) 法を用い、 -18 V のバイアス電圧を印加して試料電流を引き込み、電流アンプを用いて電流電圧変換を行った。信号は、マグネット電流値とともに1 MHzのサンプリングレートでデータ収集 (DAQ) ボードを用いて記録した。XAS および XMCD 信号の磁場依存性は次のようにして得られる。まず、光源および分光器の設定を固定し、試料へのX線入射と同期して磁場を印加する。1 エネルギー点に対し、左右円偏光を切り替え1回ずつ磁場印加を行うことで、磁場および TEY 信号の時間依存性が図4.19のように得られる。右円偏光 μ_+ および左円偏光 μ_- 吸収の平均 $(\mu_+ + \mu_-)/2$ が XAS, 差分 $\mu_+ - \mu_-$ が XMCD 信号である。磁場を横軸にとり再プロットすれば、XAS および XMCD 信号の磁場依存性が図4.20のように得られる。続いて、X線エネルギーを変更して同様の測定を行う。この測定を M_5 吸収端全体のエネルギーに渡って繰り返すことで、各エネルギー点における XAS および XMCD 信号の磁場依存性が得られる。最後に、磁場依存性のデータをエネルギー

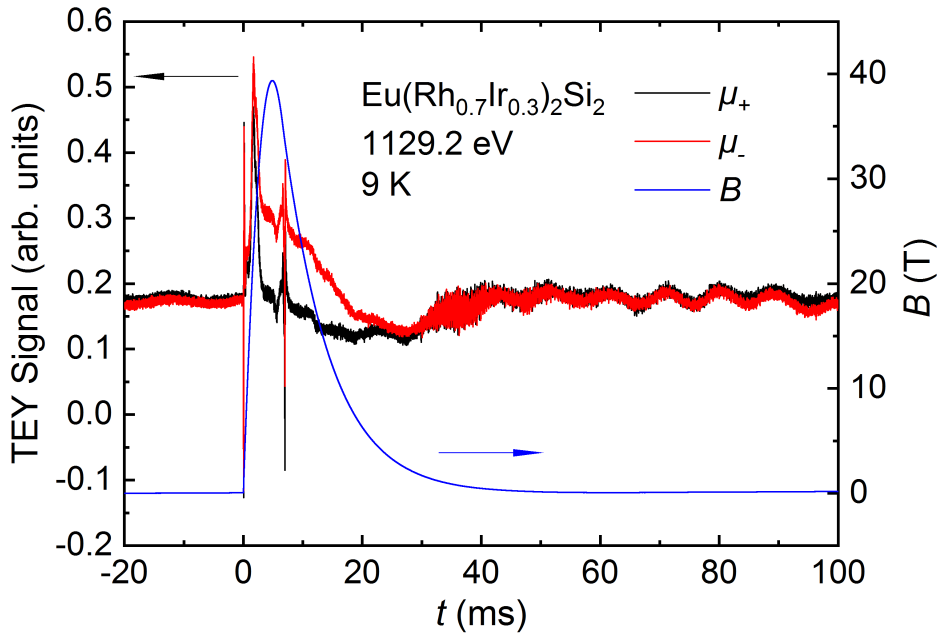


図 4.19 光子エネルギー 1129.2 eV における右円偏光 (μ_+)、左円偏光 (μ_-) に対する全電子収量 (TEY) 信号および磁場 B の時間変化。XAS は $(\mu_+ + \mu_-)/2$, XMCD は $\mu_+ - \mu_-$ と定義される。

順に並べ、ある磁場における XAS および XMCD 信号の光子エネルギー依存性の形にプロットすることで、種々の磁場に対するスペクトルが得られる。パルス磁場測定における光子エネルギー間隔は、ピーク近傍で 0.4 もしくは 0.8 eV とした。

試料は、Ar ガス雰囲気下でアーク溶解法により作製された $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) 多結晶である。この試料は、九州大学理学研究院物理学部門磁気物理学研究室より提供していただいたものである。XMCD 測定では、清浄表面を得るために 10^{-7} Pa 台の超高真空空間で破断し、そのまま測定空間へと移送した。

磁化測定は、30 T までのパルス磁場のもとで、ピックアップコイルを用いた誘導法により測定を行った。ヘリウムクライオスタットへ二重管プローブを挿入し、試料はプローブ内管にセットしヘリウム交換ガス雰囲気とした。プローブ外管は独立して真空引きが可能であり、液体ヘリウム温度で測定する場合はヘリウムガスを導入し、高温で測定する場合は減圧して熱伝導を抑制した上でヒータにより加熱する。磁束の変化はピックアップコイルで検出するが、外部磁場が作る磁束に対し試料の磁化により生じる磁束は小さいため、試料がない場合に誘導起電力を打ち消して 0 になるよう逆巻きのコイルを直列に接続する。この方法を用いても残る成分は、補償コイルを可変抵抗を介して接続し、抵抗値を調整して外部磁場による誘導起電力がキャンセルするよう補償する。さらに、試料がマグネット中心に位置した状態で磁場を印加し、ピックアップコイルの電圧の時間変化とマグネット電流の時間変化を同時に記録し、続いて試料を引き抜いた状態で磁場を印加し、

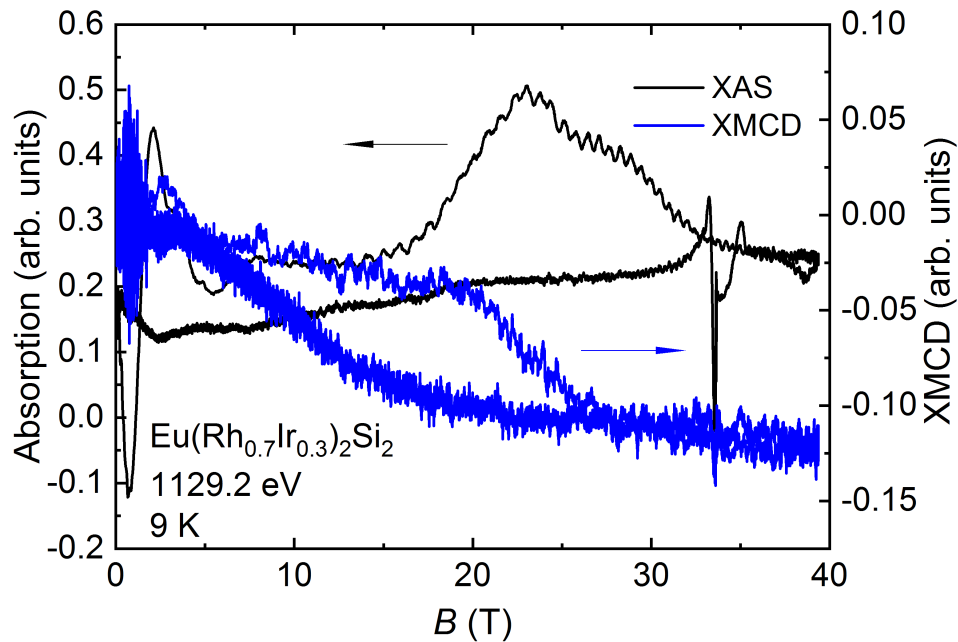


図 4.20 光子エネルギー 1129.2 eV における XAS および XMCD 信号の磁場依存性。

バックグラウンドとしてのピックアップコイル電圧を記録して、試料が挿入された場合の信号と試料がない場合の信号の差分を取ることで、磁場発生に伴うバックグラウンドの差し引きを行った。試料温度は 4.2 K および 3 K から 51 K までの昇温過程で測定を行い、磁場は最大 30 T まで印加した。

4.8 実験結果

4.8.1 磁化過程

はじめに、磁化過程を示す。図 4.21 に、4.2 K, 最大 30 T で測定した、磁化 M の磁場依存性およびその磁場微分 dM/dB を示す。磁化は、昇磁過程で 16 T, 減磁過程で 10 T において急激な変化を示し、約 6 T のヒステリシスを持つ。この振る舞いは、1 次の磁場誘起価数転移が起きていることを示唆するものである。磁化は 25 T 以上で飽和し、そのときの値は $4.5 \mu_B/\text{Eu}$ である。これは、Eu のすべてが Eu^{2+} である場合の飽和磁化 $7 \mu_B/\text{Eu}$ に対し、およそ 64% の値である。このことは、転移磁場以上の領域においても、非磁性の Eu^{3+} 成分が一部残っていることを意味する。 dM/dB を見ると、昇磁および降磁過程ともにそれぞれ 2 つのピークが存在し、価数転移が 2 段階に分かれていることがわかる。昇磁過程では、14.2 T および 17.1 T にピークがあり、降磁過程では 7.0 T および 12.1 T にピークが存在し、どちらの過程も低磁場側ピークの方が大きい。このような 2 段階転移が生じる原因として、試料中に Rh/Ir 比がわずかに異なる領域が存在する可能性が考えら

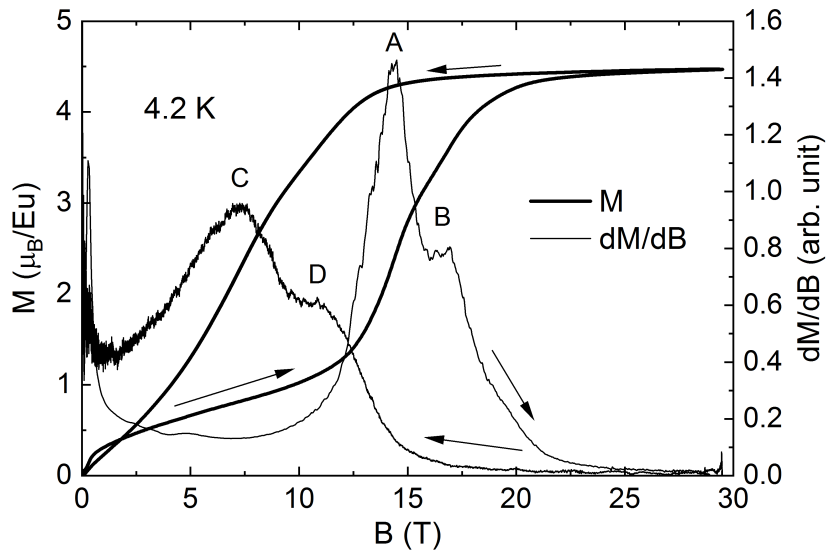


図 4.21 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) の磁化 M (太線) およびその磁場微分 dM/dB (細線) の磁化変化 [73]。測定温度は 4.2 K である。A, B, C および D は、 dM/dB のピーク位置を示す。

れる。なお、Ir 置換量 x の異なる複数試料に対する磁化測定の結果から、価数転移を示す組成域において x の増加に対し転移磁場が単調に増加することが知られている [97]。

図 4.21 と同様の測定を温度変化させて繰り返し行い、 dM/dB のピーク磁場をプロットしたものが図 4.22 である。20 K 以下では、図 4.21 と同様に dM/dB に 2 つのピークが観測され、転移磁場は温度に依存しない。図 4.22 には 2 ピークの平均を示した。34 K 以上では、 dM/dB 上のピーク分離が判別できなくなり、ヒステリシス幅は昇温に伴い減少した。40 K 以上では、降磁過程のピークが不明瞭となるが、磁化曲線にはヒステリシスが観測された。この温度領域は、温度誘起価数転移のヒステリシス領域である。51 K 以上では、磁化曲線の跳びは見られなくなり、 dM/dB のピークも消失する。Seiro らの報告では、帯磁率の温度変化より昇温過程で 45 K、降温過程で 25 K に転移温度 T_v を持つことが報告されており [85]、磁場誘起価数転移が観測されなくなった温度とほぼ対応する。転移温度がわずかに異なるのは、Ir/Rh 組成比の違いに起因すると考えられる。

4.8.2 Eu M_5 吸収端 XAS

この小節では、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の Eu M_5 吸収端における XAS 測定の結果を説明する。磁場を印加しない測定は、低温相 9 K および高温相 58 K で行った。図 4.23 に M_5 XAS スペクトルを示す。ベースラインを合わせるため、1117.0 eV の値が 0 になるよう全体をオフセットした。なお、両者のエネルギー分解能が異なる理由は、実験時間の制約から 9 K のデータは測定点数を少なくしたためである。このダブルピーク構造は、価数揺動

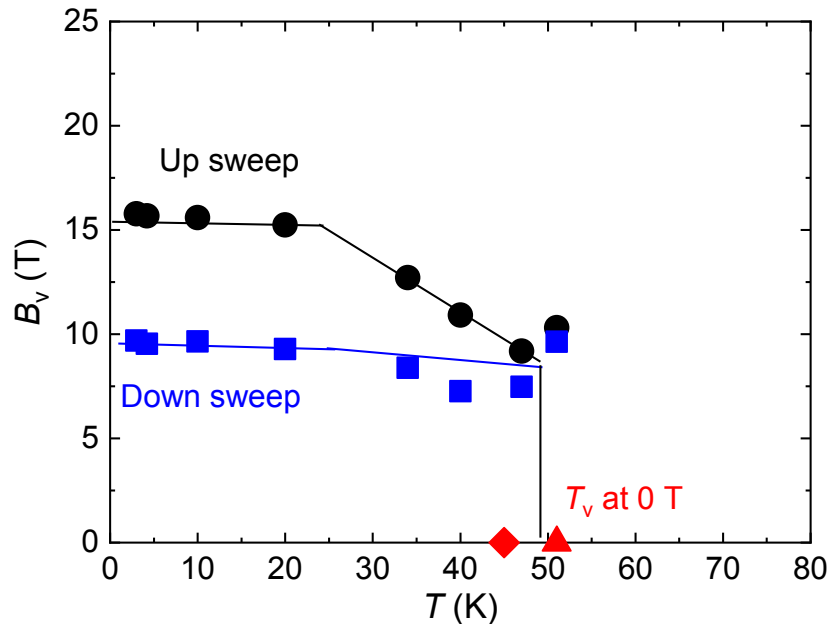


図 4.22 磁化の磁場微分 dM/dB から決定した転移磁場 B_v の温度依存性。昇温過程の結果を示す。●および■はそれぞれ磁場増加および減少時の B_v である。20 K 以下では、 dM/dB における 2 つのピークの平均値を B_v とした。ピークが分離できない 34 K 以上では統合したピーク位置を B_v とした。40–51 K では降磁過程のピークが判別できないため、昇磁過程の転移磁場 $B_{v,\text{up}}$ における磁化 $M(B_{v,\text{up}})$ に達する磁場を降磁過程の転移磁場とした。比較のため、昇温時の帯磁率から決定された転移温度を◆ [97], ▲ [85] で示した。

を示す Eu 化合物において特徴的なものである。先行研究で報告された、価数揺動を示す $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ のスペクトルと比較すると、低エネルギー側および高エネルギー側のピークは、それぞれ Eu^{2+} および Eu^{3+} 成分の寄与と同定できる [70]。また、58 K におけるスペクトルでは、9 K のものに対し Eu^{3+} ピークの強度が減少し Eu^{2+} ピーク強度が増加しており、2 価方向への価数変化が起きていることがわかる。この傾向は、先行研究において転移温度の高温側で帯磁率が Curie-Weiss 則に従うことと符合する。

続いて、低温相において磁場誘起価数転移を観測するため強磁場 XAS 実験を行った。9 K における XAS を図 4.24 に示す。磁場が大きくなるにつれて、 Eu^{3+} 成分が減少する一方、 Eu^{2+} 成分が増加しており、磁場誘起価数転移が起きていることがわかる。これらのスペクトルから価数の磁場依存性を定量的に評価するため、フィッティングによるピーク分離を行った。分離を行うためには純粋な Eu^{2+} および Eu^{3+} 成分の具体的な XAS スペクトルが必要である。今回のフィッティングでは、先行研究において $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の $M_{4,5}$ 吸収端に対し、電子の多重項構造を考慮して計算されたスペクトル形状を用いた [70,100]。フィッティングを行うにあたり、ピーク位置を合わせるため、参照物質のピークから Eu^{2+} 成分は 0.5 eV, Eu^{3+} 成分は 1.0 eV 高エネルギー側にスペクトル全体をシ

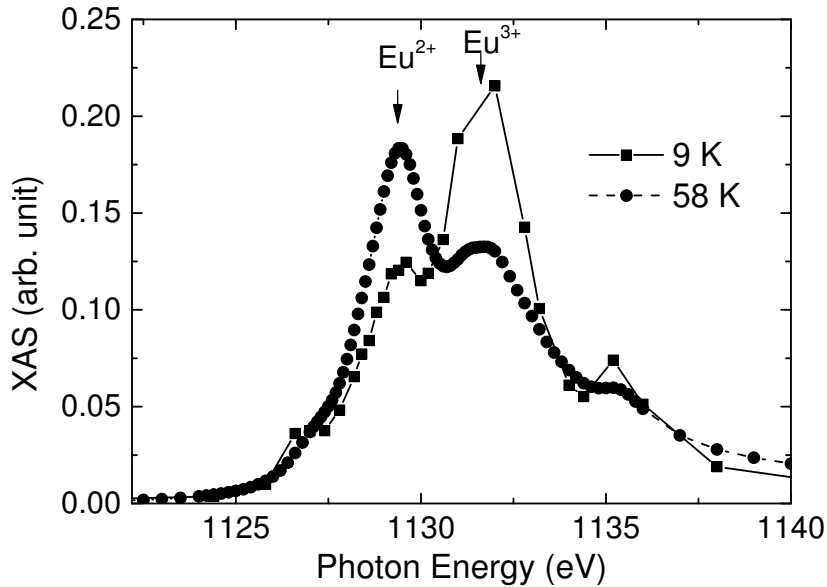


図 4.23 9 K および 58 K における無磁場の Eu M_5 端吸収スペクトル [73]。ベースラインは、1117 eV の値が 0 になるようオフセットを行った。

フトさせた。39 T におけるフィッティングによるピーク分離を図 4.25 に示す。Eu²⁺ および Eu³⁺ 成分のスペクトルの和が実験的に得られたスペクトルを再現するようフィッティングを行い、価数は各価数成分のスペクトル強度の比として決定した。測定磁場範囲全体にわたってフィッティングによる価数の評価を行うことで、図 4.26 に示す価数の磁場依存性が得られた。

磁場印加前の 0 T では価数 $\nu = 2.65$ だが、磁場増加に伴い 17 T で 2.60 価まで減少した後、22 T 近傍で急激に減少し、26 T 近傍に小さなステップを示す。28 T 以上では 2.33 価で飽和する。22 T および 26 T における価数変化量の比はおおよそ 2:1 である。最大磁場から磁場を減少させると、13 T までは価数に変化がないが、9 T 近傍で 2.33 価から 2.48 価への跳びが見られる。さらに 3 T 以下で価数は磁場印加前の値 2.65 まで増加する。

磁場誘起価数転移では、図 4.21 に示した dM/dB ピークおよび図 4.26 の価数変化のステップからわかるように、どちらの測定でも 2 段階の転移が見られた。また、2 段階転移における低磁場および高磁場側の転移は、昇磁過程において微分磁化のピーク比および価数変化ステップにおける変化量の比のどちらにおいてもおおよそ 2:1 である。一方、磁化と価数の磁場変化を比較すると、昇磁過程の転移磁場が異なる。この違いが生じる原因として、測定手法により実効的に観測する試料の Ir/Rh 比が異なること、バルクの測定である磁化に対し表面数 nm のみを観測する Eu M_5 端 XAS では表面固有の効果が存在することの 2 点が考えられる。これらの点は後の節で議論する。一方、降磁過程では、磁化に Brillouin 関数状の磁化の減少による微分帯磁率の変化が生じるため、 dM/dB ピーク位置

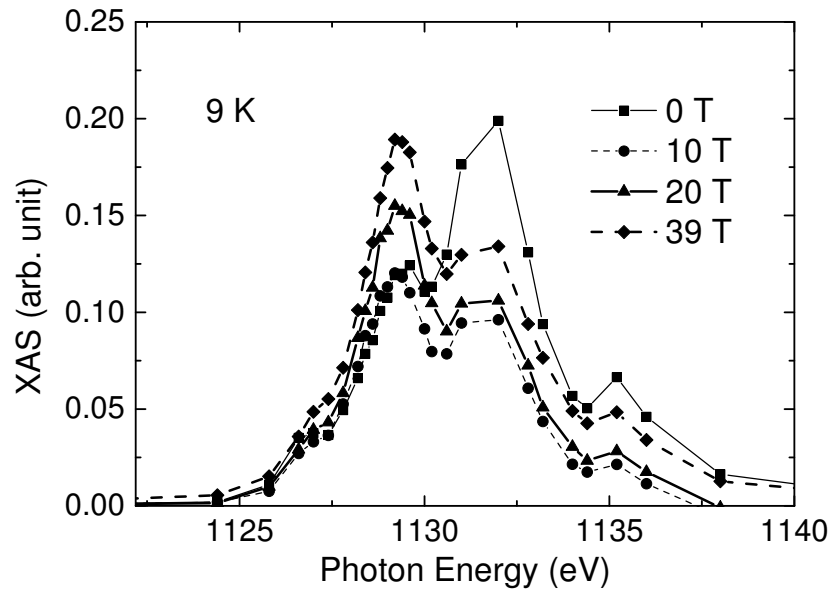


図 4.24 9 K におけるパルス磁場下吸収スペクトル [73]。最大磁場約 39 T のパルス磁場の降磁過程におけるスペクトルを約 10 T ごとに示した。

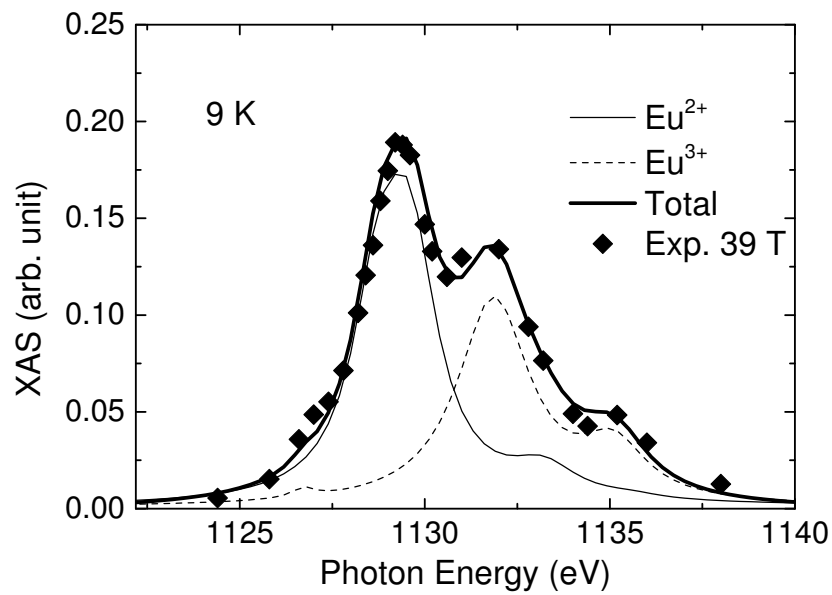


図 4.25 $\text{Eu } M_5$ 端吸収スペクトルのフィッティングによるピーク分離 [73]。 Eu^{2+} および Eu^{3+} のスペクトル形状は文献 70 より引用した。

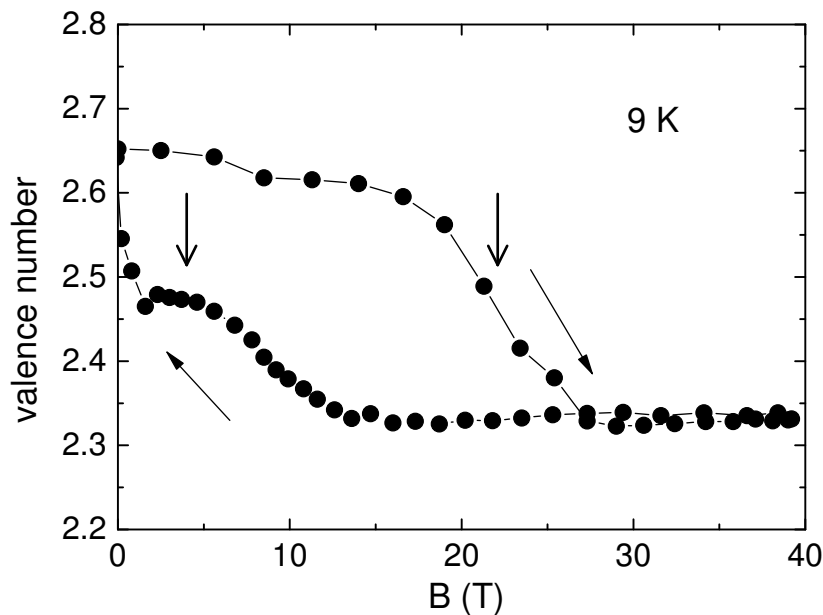


図 4.26 9 K における、XAS から決定した価数の磁場依存性 [73]。垂直方向の矢印は、価数の跳びの midpoint と定義した価数転移磁場を示す。

は磁場誘起価数転移の臨界磁場とはできず、価数変化から決定した臨界磁場との比較には曖昧さが残る。

ピーク分離による価数の決定を、図 4.23 の温度変化によるものにも適用すると、58 K における価数は 2.32 価となる。この値は 9 K, 39 T における価数とほぼ等しい。また、 Eu^{3+} の van Vleck 常磁性を無視すると、2.33 価であることは、飽和磁化が $4.7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ であることに対応する。図 4.21 における飽和磁化は 30 T において $4.5 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ であるから両者は良い一致を示しており、ピーク分離に $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ に対して計算されたスペクトルを利用できるとした仮定は妥当であったと言える。

4.8.3 Eu M_5 吸収端 XMCD

この小節では、Eu M_5 吸収端におけるパルス磁場 XMCD の結果を説明する。図 4.27 に、9 K の降磁過程における XMCD スペクトルの磁場変化を示す。スペクトルは、1129.4 eV に負のピークを示し、1132.0 eV に肩構造を持つ。さらに、1127.0 eV および 1135.2 eV に小さな構造を持つ。1129.4 eV に大きな負の XMCD ピークを持つことは、このピークが磁気モーメントを持つ Eu^{2+} 起源であることを示している。また、 Eu^{3+} のエネルギーである 1132.0 eV および 1135.2 eV の XMCD が小さいことは、 Eu^{3+} が van Vleck 常磁性を示すことを除いて非磁性であることに符合する。この XMCD スペクトル形状は、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の先行研究における Eu M_5 吸収端 XMCD と類似の形状である。

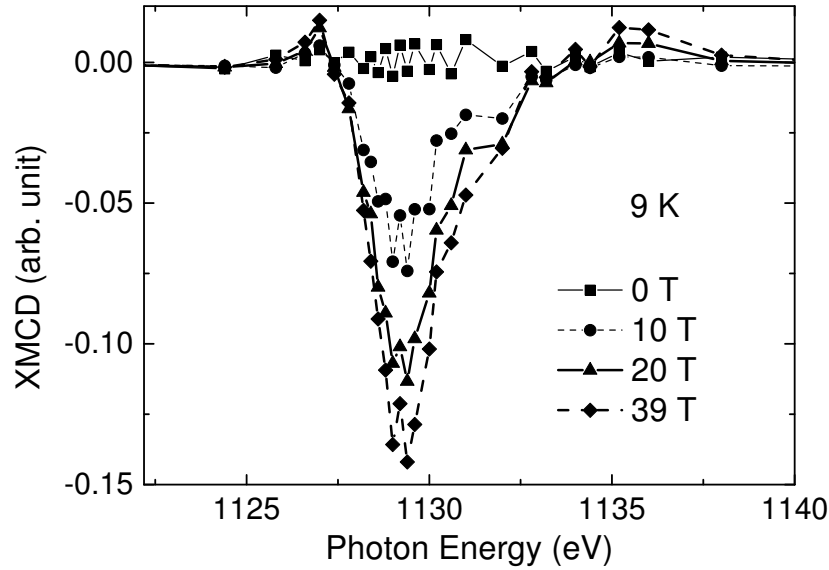


図 4.27 9 K における Eu M_5 吸収端の XMCD スペクトル [73]。パルス磁場の降磁過程におけるスペクトルを示す。

続いて、XMCD スペクトルから、 Eu^{2+} および Eu^{3+} 成分における磁化の評価を行った。XMCD スペクトルを用いた磁化の評価手法として、Thole らと Carra らにより提案された、XMCD の磁気光学総和則がよく用いられる [55, 56]。この手法を用いるためには、Eu M_5 吸収端および M_4 吸収端の両者の測定が必要である。中村らは、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の XMCD スペクトルに磁気光学総和則を適用することにより、 Eu^{2+} および Eu^{3+} の磁化を分離して個別に評価を行った [70]。 Eu^{2+} は $S = 7/2, L = 0, J = 7/2$ でスピン角運動量のみを持つため、スピンの総和則を適用することでその磁化が評価できる。一方、 Eu^{3+} は基底状態では $S = L = 3, J = 0$ の非磁性であるが、励起状態の混成による軌道角運動量の摂動から生じる、van Vleck 常磁性を持つ場合があることが知られており、それは軌道成分から生じるため、軌道総和則を適用することで評価することができる。スピン総和則の表式には、スピン角運動量演算子 S_z および磁気双極子演算子 T_z の両者を含むが、 $4f$ 電子数が半占有の 7 以上の場合それらの期待値の比 $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ は小さいことが報告されており、 $4f^7$ では 0.3% 以下であるから、 T_z の寄与は無視できる [101]。磁気光学総和則を用いたこの解析法は、Eu の価数選択的磁化の絶対値を、XAS および XMCD スペクトルのみから決定できる点で有用である。一方、本実験では、限られたビームタイムにおいて M_5 吸収端のみの測定となったため、磁気光学総和則を用いた解析はできない。そこで、今回は以下の方法で価数選択磁化の評価を行った。

まず、XMCD スペクトルを Eu^{2+} および Eu^{3+} 成分に分離するため、先行研究で計算により求められたスペクトルを用いてフィッティングを行った [70]。図 4.28 に、39 T におけるフィッティングの結果を示す。これにより、XMCD スペクトルの磁場依存性から

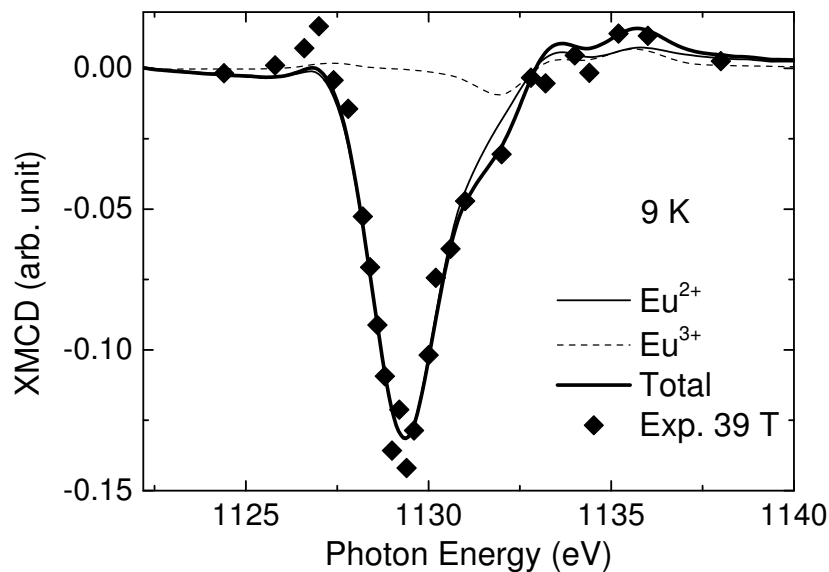


図 4.28 39 T および 9 K における Eu M_5 吸収端 XMCD スペクトルと、理論計算されたスペクトルを用いたフィッティング [73]。Eu $^{2+}$ および Eu $^{3+}$ のスペクトルは文献 70 で用いられたものを引用した。

Eu $^{2+}$ および Eu $^{3+}$ 成分強度の磁場依存性を得ることができる。一方、絶対を評価するためには、何らかの方法で強度を規格化する必要がある。そこで、今回は図 4.21 の磁化曲線を用い、以下の方法で規格化を行った。まず、価数転移後の磁場における磁化曲線の傾きから、Eu $^{3+}$ 成分の磁化の評価を行った。図 4.26 を見ると、価数変化は 25 T 以上で飽和しているため、図 4.21 の 25 T 以上の領域における磁化の傾きは、価数変化によるものでなく各価数成分の磁化の伸びに起因すると考えられる。Eu $^{2+}$ 成分の磁化は Brillouin 関数に従って増加し、この磁場領域では飽和しているため、磁化の傾きは Eu $^{3+}$ 成分の van Vleck 常磁性起源のものと考えられる。図 4.21 の 25 T から 30 T の磁化の傾きを用いると、XMCD 測定における最大磁場である 39 T において、van Vleck 常磁性による磁化は $0.22 \mu_B$ となる。価数を考慮すると、 $v = 2.33$ より Eu $^{3+}$ 成分は Eu 全体の 67% を占めるから、Eu $^{3+}$ 1 サイトあたりの磁化は 39 T において $0.65 \mu_B/\text{Eu}^{3+}$ である。フィッティングにより分離した Eu $^{3+}$ の XMCD 強度の磁場変化を、39 T における値が $0.65 \mu_B/\text{Eu}^{3+}$ となるよう規格化することで、図 4.29 に示した Eu $^{3+}$ 成分の磁化 M_z^{3+} が得られる。なお、van Vleck 常磁性は励起状態の混成に起因するから、基底状態と第一励起状態とのエネルギー準位差が価数転移前後で変わる場合、van Vleck 帯磁率が転移により変化する可能性がある。そのため、今回の強磁場相の値のみを用いて規格化した結果は、低磁場層の van Vleck 常磁性を正しく評価していない可能性がある。ただし、Eu $^{2+}$ の磁化 M_z^{2+} に対して M_z^{3+} は小さいため、全磁化の評価に与える影響はわずかである。

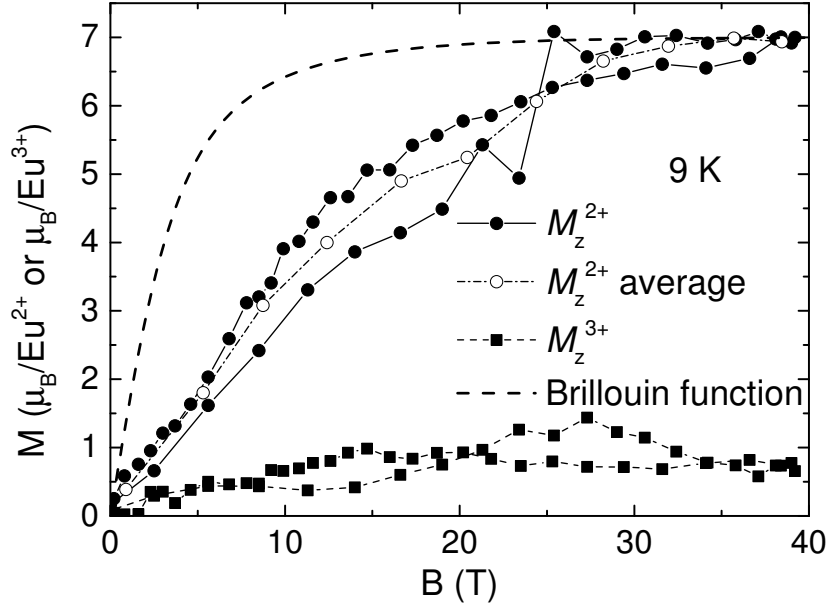


図 4.29 XMCD スペクトルから決定した、9 K における Eu^{2+} (M_z^{2+}) および Eu^{3+} (M_z^{3+}) 成分磁化の磁場依存性 [73]。破線は $S = 7/2$ の場合の Brillouin 関数である。

van Vleck 常磁性による帯磁率 χ_{vv} は、 Eu^{3+} の場合理論的には、

$$\chi_{\text{vv}} = \frac{1}{6} \frac{[(S+L+1)^2 - 1][1 - (S-L)^2]}{E_1 - E_0} \quad (4.2)$$

と表される [99]。ここで、 E_0 および E_1 は、それぞれ基底状態および第一励起状態のエネルギーであり、 Eu^{3+} 状態に対し $S = 3, L = 3$ である。前述したバルク磁化から評価した van Vleck 帯磁率を用いると、エネルギー差 $E_1 - E_0 = 321 \text{ K}$ となる。 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では、エネルギー差が 480 K と報告されており、今回の $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ はより小さい値である [99]。

Eu^{2+} 成分の磁化 M_z^{2+} の評価は、以下のようにして行った。 Eu^{2+} は全角運動量 $J = 7/2$ を持ち、飽和磁化は $7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}^{2+}$ である。25 T 以上の価数変化が飽和した領域では、 M_z^{2+} は飽和しているとし、XMCD 強度の Eu^{2+} 成分の磁場依存性を、39 T における値が $7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}^{2+}$ となるよう規格化を行った。その結果得られた M_z^{2+} を図 4.29 に示した。磁化のヒステリシスは価数転移のヒステリシス起源と考えられ、価数選択的磁化のヒステリシスは、パルス磁場により測定信号に重畳した誘導電流によるバックグラウンドの差し引きが完全でないことに起因すると考えられる。 M_z^{2+} は低磁場領域において $S = 7/2$ の Brillouin 関数との乖離があるが、これは価数変化によるものではない。ここで示した M_z^{2+} は、 Eu^{2+} の 1 サイトあたりの磁化であり、定義上価数変化と独立のものだからである。このことから、 Eu^{2+} の磁気モーメント間に、何らかの反強磁性的相互作用があることが示唆される。

本実験では M_4 吸収端の測定データは存在しないが、以下の手順でその大きさの評価を試みた。Eu の $M_{4,5}$ 吸収端において、XMCD 信号がすべてスピン角運動量起源である場合、原理的に

$$\int_{M_4} (\mu_+^{2+} - \mu_-^{2+}) d\omega = - \int_{M_5} (\mu_+^{2+} - \mu_-^{2+}) d\omega \quad (4.3)$$

なる関係が成り立つから、XMCD のスピン総和則を適用すると、 M_z^{2+} は、

$$M_z^{2+} = -35 \frac{\int_{M_5} (\mu_+^{2+} - \mu_-^{2+}) d\omega}{2 \left[\int_{M_5} \frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} d\omega + \int_{M_4} \frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} d\omega \right]}, \quad (4.4)$$

と与えられる。ここで、 μ_+^{2+} および μ_-^{2+} は、Eu²⁺ 成分の X 線吸収強度のうち、それぞれ正および負ヘリシティ円偏光に対するものを表す。なお、XAS および XMCD 信号はそれぞれ $(\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+})/2$ および $\mu_+^{2+} - \mu_-^{2+}$ と定義される。ここでは T_z の影響は無視した。分子は、Eu M_5 吸収端の XMCD スペクトルを積分することで得られ、分母は Eu M_5 および M_4 吸収端の XAS スペクトル全体を積分することで得られる。式 (4.4) に、 $M_z^{2+} = 7 \mu_B/\text{Eu}^{2+}$ を代入すると、 M_5 および M_4 吸収端のスペクトル積分値の比を求めることができ、

$$\frac{\int_{M_4} \frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} d\omega}{\int_{M_5} \frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} d\omega} = 0.34 \quad (4.5)$$

のようになる。ここでは、積分値の比

$$\int_{M_4} \left(\frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} \right) d\omega \bigg/ \int_{M_5} \left(\frac{\mu_+^{2+} + \mu_-^{2+}}{2} \right) d\omega \quad (4.6)$$

は磁場および価数に依存しないと仮定した。この比を Eu 3 元系の関連物質における Eu $M_{4,5}$ 吸収端の結果と比較すると、木下らによる $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_2$ の実験では 0.52, 中村らによる $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ の実験では 0.54 であり、式 (4.5) で得られた結果はこれらより小さい [70, 100]。この比の評価の妥当性および磁場依存性を検証するには、 M_4 吸収端の測定を今後行う必要がある。

4.9 バルク磁化、価数および価数選択磁化の比較

4.8.3 節で XMCD スペクトルから決定した図 4.29 の M_z^{2+} および M_z^{3+} は、価数で重み付けして和をとれば、通常の磁化測定で得られる値と比較可能な磁化 M_{XMCD} が得られる。すなわち、価数 v を用いて、

$$M_{\text{XMCD}} = (3 - v) M_z^{2+} + (v - 2) M_z^{3+} \quad (4.7)$$

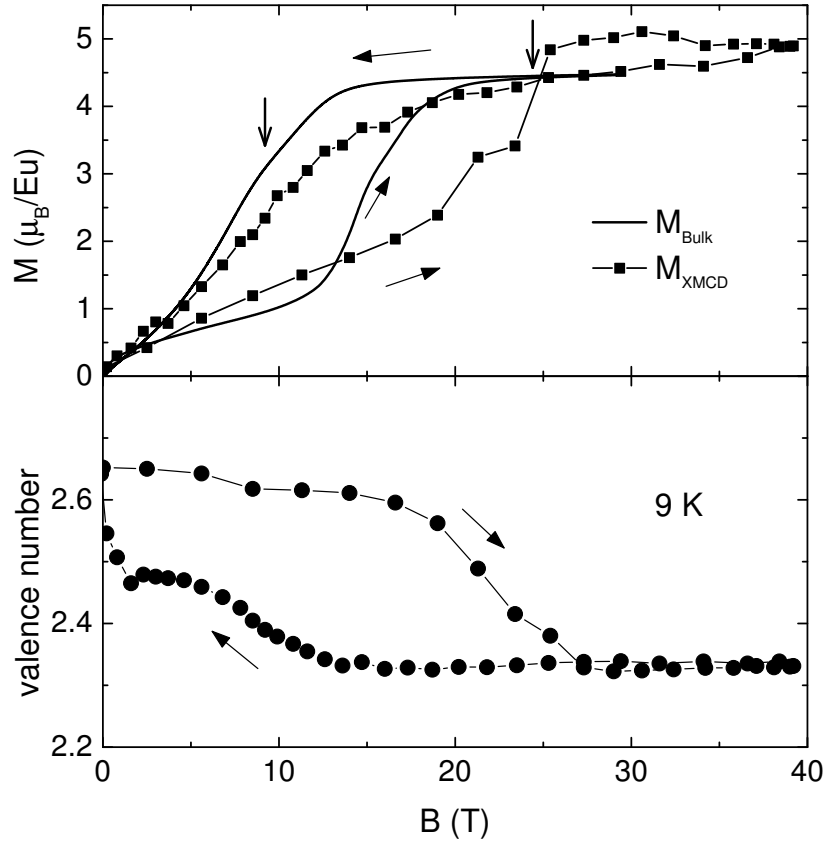


図 4.30 誘導法で測定した磁化 (M_{Bulk}) および XMCD 測定から式 (4.7) を用いて決定した磁化 (M_{XMCD}) の磁場依存性 [73]。XAS から決定した価数の磁場依存性を、磁場スケールを合わせて再掲した。

と定義すれば良い。式 (4.7) を用いて評価した M_{XMCD} および誘導法で得られた M_{Bulk} を、価数の磁化変化とともに示したものが図 4.30 である。 M_{Bulk} および M_{XMCD} を比較すると、飽和磁化はよく対応しており、価数選択磁化の解析において Eu^{2+} 成分が $7\mu_{\text{B}}/\text{Eu}^{2+}$ で飽和しているとする過程が妥当であると考えられる。なお、詳細に見ると M_{Bulk} において 30 T で $4.5 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ を示すのに対し、 M_{XMCD} は 30 T で $4.8 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ と約 7% 大きな値を示すが、これは誘導法による磁化測定で観測されるバルクの平均的な価数に対し、XAS 測定で観測される表面 3 nm 程度の領域の価数の方がわずかに大きいことによるものと考えられる。続いて、 M_{XMCD} における転移磁場 B_{v} は、 M_{Bulk} におけるそれよりも高く、昇磁および降磁過程の平均を用いると M_{XMCD} では 16.8 T であるのに対し、 M_{Bulk} では 12.6 T である。また、ヒステリシス幅を比較すると、 M_{XMCD} では 15.2 T であるのに対し、 M_{Bulk} では 6.1 T である。これらの差異が生じる原因として考えられる点として、Ir/Rh 比 x に分布が存在することおよび表面敏感な XAS および XMCD にのみ顕著な影響を与える表面固有の物性が存在することの 2 点が考えられる。これらの 2 点を以下議論する。

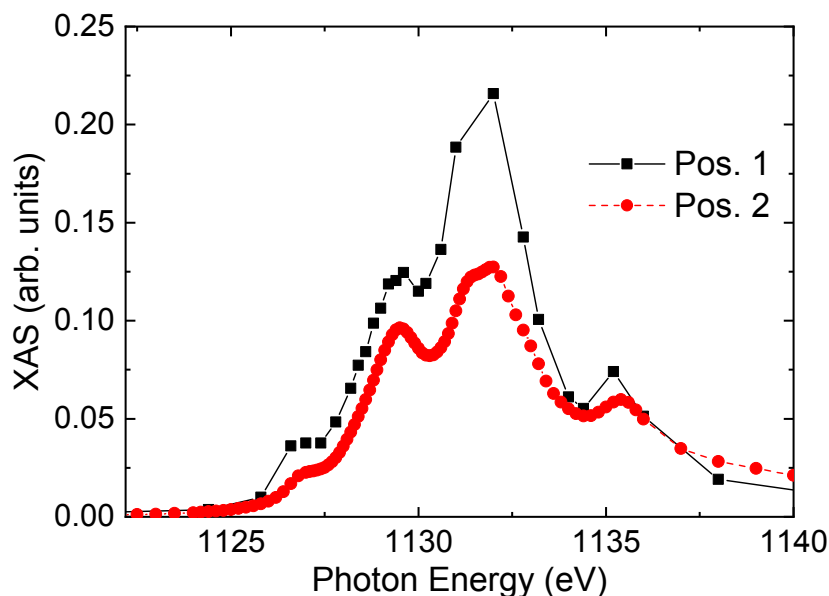


図 4.31 異なる測定位置における Eu M_5 吸収スペクトル。測定温度は 9 K である。Pos. 1 は図 4.23 に示したスペクトルを測定した位置、Pos. 2 は Pos. 1 から 800 μm 移動した位置で測定したものである。X 線ビームのスポットサイズは直径 500 μm であり、両測定点でビームの重なりはない。

4.9.1 価数の Ir 濃度依存性

この小節では、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における Eu 価数の Ir 濃度 x 依存性を議論する。本研究で用いた XMCD 測定のセットアップでは、X 線ビームのスポットサイズが強度の半値全幅で直径約 500 μm である。試料表面上に組成の分布が存在するならば、ビームを照射する位置により観測される組成が異なることになる。本実験では、図 4.23 の結果が得られた位置に対し 800 μm 移動した位置における低温無磁場の測定も行った。図 4.31 に、元の位置 (Pos. 1) および 800 μm 移動後の位置 (Pos. 2) における XAS を示す。X 線スポットサイズよりも移動量の方が大きいため、2 つのスペクトルは全く別の観測点で得られたものである。Pos. 2 のスペクトルに対して図 4.25 と同様にフィッティングによる価数評価を行うと、Pos. 1 で 2.65 価に対し、Pos. 2 では 2.55 価である。このことから、試料表面上に価数の異なる領域が存在することが言える。

同一温度、磁場条件下で価数が異なる原因として、Rh/Ir 置換比 x が不均一であることが挙げられる。Seiro と Geibel による先行研究では、室温における格子定数から価数の x 依存性が決定された。それによると、 $x = 0$ では 2.0 価、 $x = 0.3$ で 2.07 価および $x = 1.0$ で 2.30 価となることが報告されている [85]。価数揺動を示す組成では価数に温度依存性があるため、この結果を低温価数に直接利用することはできない。そこで、低温における

価数を EuRh_2Si_2 および EuIr_2Si_2 の結果から引用し、 ν と x が線形に対応すると仮定して評価を行うことで、 $\nu = 0.7x + 2.1$ の関係式を得た [20, 102]。この関係を用いれば、本研究で用いた試料の仕込み組成 $x = 0.3$ において価数は 2.31 となることが予想される。この値は、XAS から決定した 9 K, 0 T における価数 2.65 とは異なるが、一方低温強磁場相における価数 2.33 に近い値である。室温における測定位置に依存した価数差 $\Delta x = 0.1$ および図 4.26 に示した価数の磁場変化 $\Delta \nu = 0.32$ を用いると、低温無磁場で 2.55 価を示す領域における Ir 比 x および低温強磁場相の価数はそれぞれ 0.18 および 2.23 と予想できる。もし、このように低価数の領域が試料に存在するのならば、転移磁場が低下することが予想され、今回の強磁場 XMCD ではバルクとしての平均価数よりも高価数の領域を観測していたとすれば定性的に説明可能である。

一方、低価数であれば Eu 全サイトに占める Eu^{2+} の割合が増加するため、バルクの飽和磁化は高くなると考えられるが、図 4.30 を見るとこの考察とは逆の傾向を示している。 M_{Bulk} の飽和磁化 $4.5 \mu\text{B}/\text{Eu}$ は、2.39 価に相当する。ここで、van Vleck 常磁性による磁化は、前節で求めた値を用いた。以上の議論から、先に指摘した M_{Bulk} および M_{XMCD} における価数と磁化の不一致は試料上の Ir/Rh 濃度分布だけで完全に説明することはできず、他の要因が存在することが示唆される。

4.9.2 転移磁場の Ir 濃度依存性

この小節では、Ir 濃度と転移磁場の関係を議論する。図 4.32 に先行研究で報告された転移磁場 B_V の Ir 濃度 x 依存性を示す [97]。 B_V は磁化測定により決定されたものである。また、これ以外に x と B_V を評価する方法として、価数転移温度 T_V の x 依存性および B_V が T_V にスケールすることを用いる方法がある [93, 96, 97]。 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ では、Seiro と Geibel により、複数の組成に対し T_V が決定されている [85]。 B_V と T_V の対応は、光田らによる値 $B_V/T_V = 0.36 \text{ T/K}$ を用い、それにより得られた B_V を図 4.32 に示した。これらのデータに対し線形フィットを行うと、 x と B_V の関係として $B_V(\text{T}) = 92(x - 0.21)$ が得られる。この関係式を外挿すると $B_V = 0 \text{ T}$ に達するのは $x = 0.21$ となり、これは先行研究で報告された相図と符合する。図 4.21 に示したバルク磁化の B_V を以上の関係式に代入すると、 dM/dB の低磁場および高磁場側ピークに対し、それぞれ $x = 0.33$ および 0.37 が得られる。 $\Delta x = 0.04$ の差が生じていることは、試料中に組成の分布が存在することを示唆している。 dM/dB の低磁場および高磁場のピーク比 2:1 で重み付け平均をとると、 $x = 0.34$ が得られる。 M_{XMCD} では、 $B_V = 16.8 \text{ T}$ を以上の関係式に代入すると $x = 0.40$ が得られる。 M_{Bulk} より決定した値の平均との差 $\Delta x = 0.05$ は、 M_{Bulk} で見られた不均一性 $\Delta x = 0.04$ よりもわずかに大きい。そのため、 B_V の違いを生じうる他の要因が存在すると考えられる。

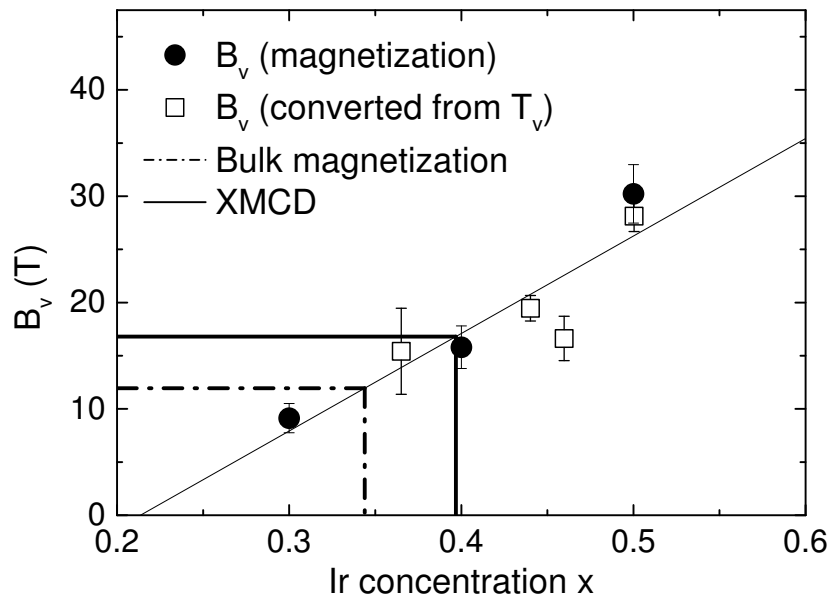


図 4.32 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における B_v の x 依存性 [73]。円印は先行研究におけるバルク磁化から決定した B_v であり、昇磁および降磁過程の平均値を示した [97]。四角形は先行研究で報告された転移温度 T_v を 0.36 T/K でスケールしたものである [85]。細い実線は、これらの転移磁場を線形フィッティングしたものである。太い破線および太い実線はそれぞれ本研究におけるバルク磁化および XMCD から決定した転移磁場を示す。

4.9.3 M_{Bulk} と M_{XMCD} の不一致

図 4.30 に示したように、価数と M_{XMCD} の変化は B_v 以上で飽和し、磁場誘起価数転移の全過程を観測することに成功した。 M_{XMCD} の磁場依存性の挙動は M_{Bulk} のものと類似のものであるが、転移磁場および飽和磁化には無視できない違いがある。考えられる原因の一つとして、試料の x 不均一性を挙げたが、これは図 4.21 の dM/dB で見られた転移が 2 段階に起きていること、および XAS で決定した価数にビーム照射位置依存性が存在することから確認できる。XAS で明らかになった、強磁場測定を行った位置に対し低価数の領域が存在する事実は、 M_{Bulk} の方が B_v が低い事実と符合する。一方、飽和磁化が M_{Bulk} の方が小さい点とは矛盾する。すなわち、低価数であれば大きな磁気モーメントを持つ Eu^{2+} 成分が Eu 全体に占める割合が大きいため、 B_v は低くなり、飽和磁化は大きくなることが予想されるが、飽和磁化に関しては図 4.30 よりこれと逆の傾向が生じている。それゆえ、この差異が生じる原因としてこれまで挙げた不均一性以外の要因を考慮する必要がある。

まず、 M_{Bulk} の評価方法に関して、式量あたりのボーア磁子数 $\mu_B/\text{f.u.}$ 単位で表示する

ため、質量あたりの磁化の値を、式量を用いて規格化を行った。そのとき用いた式量は、仕込み値である $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) に対するものを用いた。一方、前小節で議論したように、組成が仕込み値とわずかに異なる場合、 $\mu_B/\text{f.u.}$ 単位で表示した磁化の大きさが真の値と異なる可能性がある。Ir 比 x が大きい場合、Ir のモル質量が他元素より大きいことから、Eu による磁化が一定の場合式量あたりのボーア磁子数に換算すると磁化が小さく見える。Ir 比が 30% から 10% 増加すると、Rh とのモル質量の差から $\mu_B/\text{f.u.}$ 単位の磁化は 4% 減少することになる。Ir の割合 x が大きい可能性があることは、図 4.32 に示した解析からも示唆される。以上の組成の違いに起因するモル質量の変化が M_{Bulk} の飽和磁化が小さい点の主要な原因であると考えられる。

それ以外に M_{Bulk} と M_{XMCD} に差異が生じる原因として、Eu 以外の元素の寄与が考えられる。Ir に関して、Chevalier らは、 EuIr_2Si_2 において、帯磁率と Eu の価数が整合するため Ir の磁気モーメントは小さいことを報告している [20]。また、Rh に対して Ohnishi らは、 LaRhO_3 の Rh^{3+} が非磁性であると報告している [103]。3 価の Rh および Ir において顕著な磁性を示す報告は見つからないが、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ において Rh および Ir が磁性に寄与するか明らかにするためには、それらの吸収端における XMCD 測定を行い確認することが今後必要である。

最後に、XAS および XMCD 測定で得られた結果において考え得る表面効果として、表面酸化の影響、表面における化学結合の変化並びに p - f 混成の変化を検討する。最初に、表面酸化の影響を検討する。Eu 酸化物のうち最も安定であるのは Eu が 3 価で非磁性の Eu_2O_3 である [100]。表面に Eu_2O_3 が形成された場合、XAS で決定される価数は、価数揺動状態である $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の本質的な価数よりも 3 価方向へシフトすると考えられる。もし XAS スペクトルの 10% が Eu_2O_3 起源であるならば、XAS により 2.65 価と決定された価数は、2.61 価の $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ および 3 価の Eu_2O_3 によるものであることになる。この場合、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ はより Eu^{2+} の割合が多いことになり、転移磁場は減少するはずである。この傾向は、XAS および XMCD で観測される転移磁場の方が、誘導法によるバルク磁化より高いことと矛盾する。

続いて、表面における凝集エネルギーの変化を議論する。Schneider らは、バルクでは純粋な Eu^{3+} 状態である EuPt_5 および EuPd_5 において、表面では価数が 2.69-2.34 に減少することを X 線光電子分光により見出した [104]。この効果は、表面において Eu の周囲の原子配位数が減少することによる、凝集エネルギーの変化が原因であると説明された [105]。この効果による価数変化は 2 価方向であることから、表面で B_v が大きくこと、すなわち Eu^{3+} が支配的になる傾向とは符合しない。

最後に、Chikina らにより報告された、表面におけるスピン分裂を議論する [106]。Eu の価数状態が 2 価である EuRh_2Si_2 において、最表面の Si-Rh-Si 層においてスピン分裂が起きていることが報告された。この表面状態は、表面 Si-Rh-Si 層と、その直下に存在する

Eu 層との p - f 交換相互作用により誘起されると説明されている。この状態は、バルクの秩序温度 24.5 K よりも高い 32.5 K まで存在している。また、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では、価数転移温度以下にて伝導バンドの状態密度が増大することが紫外光電子分光により明らかにされた [107]。紫外光電子分光は、表面数原子層のプロブであり、軟 X 線 MCD よりさらに表面敏感である。このことから、何らかの表面固有の状態が存在しうることおよび p - f 混成の変化が起きることが示唆される。これらの変化により転移磁場が変化する可能性があるが、それを確認するには検出深さの異なる手法、たとえば軟 X 線で全電子収量法より 1 桁程度検出深さが長い蛍光収量法を用いることや、透過長さが大きくバルク測定となる硬 X 線を用いた XAS および XMCD 測定を行い、転移磁場を比較することが必要である。

4.10 価数転移を説明する理論との比較

本研究では、磁場誘起価数転移に伴う価数および価数選択的磁化を、実験的に変化が飽和するまで捉えることに初めて成功した。この結果に対し、小谷らが $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の磁場誘起価数転移を説明するために導入した理論 [70,99] を適用し、実験結果を説明できるか検討する。

計算は先行研究における手法に従い、ハミルトニアン (4.1) において Eu^{3+} 基底状態と Eu^{2+} 状態のエネルギー差 $\Delta = E_{7/2} - E_0$ およびそれらの状態の混成 V をパラメータとした [99]。 Eu^{3+} $J = 1$ 状態を無視して 9×9 ハミルトニアン行列を数値対角化し、最低エネルギー固有値をとった。van Vleck 帯磁率は式 (4.2) を用い、 $J = 0$ および $J = 1$ 状態間のエネルギー差は 4.8.3 節より 321 K とした。磁化立上りを説明するために導入された価数変化しない Eu^{2+} 不純物成分は 7% とし、全価数はハミルトニアンの対角化から得られる価数 ν および不純物成分より

$$\nu_{\text{tot}} = 0.93\nu + 0.07 \times 2.0 \quad (4.8)$$

とした。全磁化は、ハミルトニアンを対角化し得られた、価数揺動を示す Eu^{2+} 成分磁化 $M_{\text{Eu}^{2+}}$ 、不純物成分磁化 M_{imp} および van Vleck 磁化 M_{vv} を考慮して、

$$M_{\text{tot}} = 0.93(3.0 - \nu)M + 0.93(\nu - 2.0)M_{\text{vv}} + 0.07M_{\text{imp}} \quad (4.9)$$

である。この理論ではヒステリシスを取り扱えないため、実験結果の立上りと比較することとして、価数の磁場変化をできるだけ再現するようパラメータを選んだ。また、後述するように転移磁場以上の振る舞いは再現できないため、小谷らの計算において低磁場相と高磁場相で別のパラメータをとる計算手法は用いず、単一のパラメータとした。

図 4.33 に、前述した方法で計算した価数の磁場変化を実験的に決定した価数と共に示す。このときのパラメータは、 Eu^{2+} - Eu^{3+} エネルギー差 $\Delta = 71$ K および混成強度

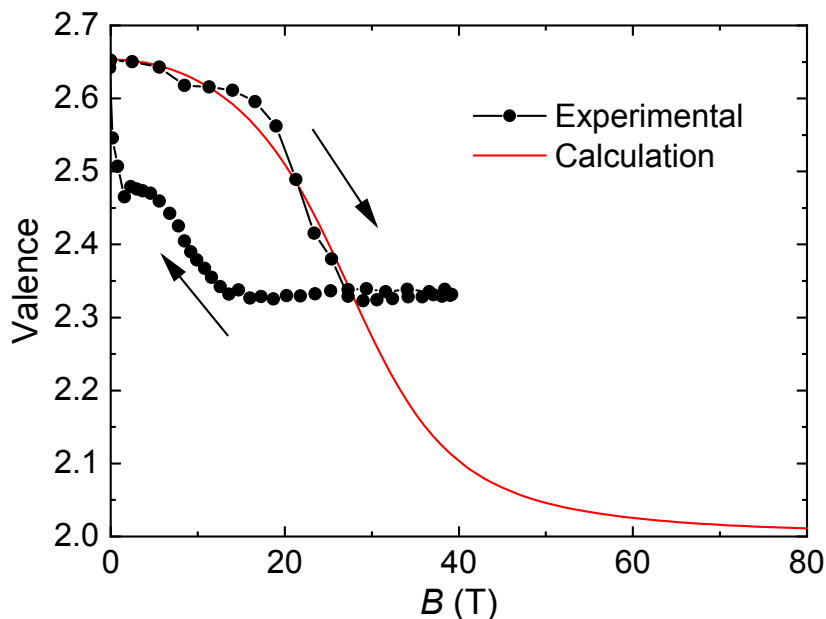


図 4.33 価数転移を説明する理論を用いて計算した価数 ν_{tot} および XAS から実験的に決定した価数。計算に用いたパラメータは本文を参照。

$V = 31\text{ K}$ である。小谷らによる $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ の低磁場相に対するパラメータは $\Delta = 104.4\text{ K}$ および $V = 36.3\text{ K}$ であるから [99]、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})_2\text{Si}_2$ では価数状態間のエネルギー差は小さく、混成強度も小さいことから低磁場で価数転移が起こると考えられる。また、価数の計算と同じパラメータを用いて磁化を計算すると、4.34 に示すようになり、XMCD から評価した磁化の立上り部分は再現することができる。一方、理論では価数転移を起こすと強磁場極限で Eu^{2+} 100% である 2.0 価となることに対し、本研究で実験的に得られた結果では価数が 2.3 価に留まることに違いが見られる。理論では、ゼーマンエネルギーにより Eu^{2+} 状態が安定化することで Eu^{3+} 状態とのクロスオーバーを起こすという描像で価数変化を説明するため、パラメータをどのように選んでも価数転移を起こすと中間価数で停滞することなく 2.0 価へと変化する。そのため、現在の枠組みでは 2.3 価で停滞する現象を再現することができず、理論の改良が必要である。なお、ゼーマンエネルギーの利得を考えれば、実験的にさらに強磁場を印加したとき、2 段階目の価数転移を起こし、最終的には 2.0 価に達することが予想される。分光測定で 40 T 以上を印加することは現状では不可能であるが、磁化測定などのマクロな物性測定で強磁場における転移が存在しないか探ることは可能であり、今後の課題である。

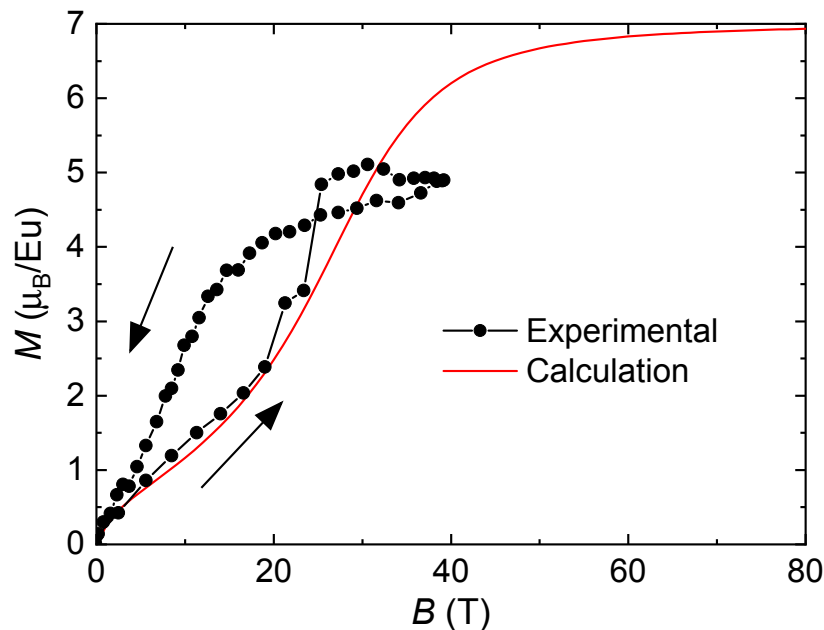


図 4.34 価数転移を説明する理論を用いて計算した磁化 M_{tot} および XMCD から実験的に決定した磁化。計算に用いたパラメータは図 4.33 と同じものである。

4.11 温度誘起価数転移との比較

先行研究における帯磁率測定では、温度誘起価数転移における転移温度以上では Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し、Seiro らによる単結晶ではほぼ 100% Eu^{2+} であるとして説明される [85]。一方、本研究で用いた試料を提供していただいた光田らによる、今回と異なるバッチだが同じ手法で作製された多結晶試料に対する結果では、有効ボーア磁子数 $\mu_{\text{eff}} = 7.0 - 7.3 \mu_B$ であり、 Eu^{2+} イオンにおける有効ボーア磁子数 $g_J \sqrt{J(J+1)} = 7.94$ より小さく [97]、最大で約 12% の Eu^{3+} 状態が高温でも残っていることが予想される。これらから、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ では温度誘起価数転移の振る舞いに試料依存性があることが予想される。なお、光田らの報告において、150 K 以下において温度誘起価数転移は 1 段階のみである。転移磁場 B_v と転移温度 T_v が 0.36 T/K で対応するが [97]、温度誘起価数転移が 1 段階であることから、 T_v を用いて 2.0 価へと完全に価数転移が起こる磁場を予想することはできない。

温度誘起価数転移に伴う格子定数の変化が、光田らによって測定されている [97]。その結果によると、価数転移が起こる領域以外では温度上昇で単調に増加する通常の熱膨張の振る舞いだが、価数転移により約 2% の体積増加があると報告されている。また、2 相共存することからこの転移が 1 次転移であり、さらに中間的な格子定数を持つ相が転移温度近傍で現れる。この報告では中間温度相の起源には言及されていないが、本研究で磁場誘

起価数転移に2段階の振る舞いが見られたことは、磁場誘起価数転移においても中間的な状態が形成されていることを示唆している可能性がある。 EuA_2B_2 型化合物における磁場誘起価数転移を、強磁場 X 線回折実験により格子の変化から議論した研究はまだないが、1 次の磁場誘起価数転移を示す YbInCu_4 において価数転移に伴う格子の収縮が捉えられており [108]、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ においても強磁場 X 線回折を行うことで、格子収縮の観点からも磁場誘起価数転移を議論できることが期待される。

4.12 まとめ

本研究では、価数揺動物質 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) に対し、軟 X 線領域のパルス強磁場 XAS および XMCD を測定し、磁場誘起価数転移にともなう磁化 M_{XMCD} および価数 ν の評価を行った。40 T までの分光測定により、価数転移における M_{XMCD} および ν の変化の全貌を捉えることに成功した。また、 M_{XMCD} および ν の転移磁場は整合する結果が得られた。 EuA_2B_2 型化合物の XAS・XMCD 測定により価数変化が飽和する振る舞いを捉えたのは本研究が初めてであり、磁場誘起価数転移の強磁場相において、完全な Eu^{2+} 状態に至らず価数揺動が残ることを見出した。XMCD 測定では、 Eu^{3+} 成分は van Vleck 常磁性で説明される程度の小さな磁化のみを持ち、これは先行研究で報告された $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ においても同様であり、 EuA_2B_2 型化合物の磁場誘起価数転移では Eu^{2+} 成分が主な磁化変化を担うと言える。一方、誘導法によるバルクの磁化と XMCD から決定した磁化との間に見られた転移磁場の違いは、Ir-Rh 比に分布が存在することによる価数の空間的な不均一性による可能性が高いが、Eu 以外の元素の影響および表面固有の効果により転移磁場に違いが生じる可能性は否定できない。バルク磁化における飽和磁化が価数から期待されるよりも小さい点は、観測にかかる Ir/Rh 比が異なることから生じたと考えられる。

また、今回の実験では M_4 吸収端の強磁場スペクトル測定が行えず、磁化測定の結果を用いた規格化を行ったため、価数選択的磁化の精密な議論が行えなかった。今後 M_5 および M_4 吸収端両方の測定を行い、磁気光学総和則を適用することで、価数選択的磁化の評価をする必要がある。また、今回磁場誘起価数転移において転移後も価数揺動状態が残る振る舞いが観測されたが、これは先行研究で提唱されていた理論から予想されるものとは異なる結果である。これを理論的に説明を与えることが必要であり、またより強い磁場を印加した実験により完全な Eu^{2+} 状態への転移が観測されるか検証する必要がある。また、吸収および MCD スペクトルの試料依存性、磁化に対する Rh および Ir の影響、表面固有の状態に対する評価により、転移磁場がバルクの磁化測定と XAS・XMCD で異なる原因を精査する必要がある。

第 5 章

本研究の総括

本研究では、希土類化合物において c - f 混成が重要な役割を担う現象に対し、希土類 $4f$ 電子を直接観測可能な軟 X 線領域の強磁場 XAS・XMCD 測定を適用し、 $4f$ 電子が比較的遍歴的である重い電子 Ce 化合物 CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移および、 $4f$ 電子が比較的局在的である価数揺動物質 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) の磁場誘起価数転移における、 $4f$ 電子数および磁気偏極の変化の測定を行った。また、 CeRu_2Si_2 の XMCD 測定を行うために必要となる、パルス強磁場 XMCD 装置の低温化開発を行った。以下に、本研究で得られた知見を総括する。

5.1 低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発

軟 X 線領域の XMCD 装置は、強磁場と極低温の両立が難しく、20 T 以上の磁場で実験可能な従来のパルス磁場 XMCD 装置では、最低温が 8 K に留まっていた。本研究では、 CeRu_2Si_2 をはじめとして低エネルギーの系へと軟 X 線強磁場 XMCD を適用可能にするため、2 K 以下の極低温を実現することを目標に装置開発を行った。今回、これまでのパルス磁場軟 X 線 MCD 装置で冷却性能を制約していた課題を解決するため、新たに低温強磁場実験装置を立ち上げ、減圧可能なヘリウムバス型クライオスタットの導入、試料直近までヘリウムを導き熱伝導に依存する距離を最小にする改良、熱輻射シールドの配置の改良、という 3 点の改良を行った設計の装置により、実験室における冷却試験で試料位置 1.8 K を達成した。また、液体ヘリウムの充填 1 回あたり低温を約 10 時間維持でき、放射光実験に利用可能な性能を達成した。

5.2 低温強磁場軟 X 線 MCD の CeRu_2Si_2 への応用

CeRu_2Si_2 は 10 K 以下で約 8 T でメタ磁性転移を示すが、転移の鋭さは温度に敏感であり、先行研究における 4.6 K の XMCD 実験では、メタ磁性に伴う変化は不明瞭であった。本研究では、今回開発した低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証実験として CeRu_2Si_2 の XMCD 測定を 2.2 K, 30 T までのパルス磁場で行った。その結果、20 T までの測定で磁化曲線とスケールするメタ磁性転移に伴う XMCD 信号の変化を捉えることに成功した。軟 X 線領域で 10 T 以上の強磁場と 2 K 台の極低温を両立した XMCD 実験は、本研究で開発した装置によって初めて達成された。一方、パルス磁場発生に伴う大きなバックグラウンドが測定信号に重畳し、特に最大 30 T の測定では大きな見かけ上の信号が現れた。定量的に精密な議論を行うためには、バックグラウンドの低減により測定精度の向上が必要である。

5.3 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の磁場誘起価数転移の軟 X 線 MCD 測定

最近報告された価数揺動物質 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$) において、軟 X 線領域の強磁場 XAS および XMCD 測定により、磁場誘起価数転移に伴う価数と価数選択磁化の同時測定を行った。その結果、30 T 以上で価数変化が飽和する振る舞いが観測され、価数揺動を示す Eu 化合物において磁場誘起価数転移に伴う価数変化の全貌を捉えることに初めて成功した。磁場誘起価数転移では完全な Eu^{2+} 状態に到達せず、価数揺動状態が残ることが明らかになった。この結果は、バルク磁化測定における飽和磁化から予想される価数と符合した。一方、バルク磁化測定と XAS・XMCD 測定では転移磁場に違いがあり、それらが生じる原因として組成の不均一性、軟 X 線分光で観測される表面に固有の効果を検討した。また、従来提案されていた価数転移の理論では、転移において完全な Eu^{2+} 状態となることが予想され、今回の結果はそれとは異なるものである。今後の課題として、磁気光学総和則が適用可能な Eu $M_{4,5}$ 吸収端全体の測定により価数選択的磁化の仮定のない評価を行うこと、転移磁場の違いが生じる原因を明らかにすること、価数転移後も価数揺動状態が残ることに対する理論的説明を行うことが挙げられる。

5.4 今後の課題と展望

実験技術開発面では、本研究で開発した装置は、軟 X 線領域において約 2 K の極低温下で 10 T 以上の磁場を印加した XMCD 実験が可能な初めての装置であり、Ce, Yb 化合

物をはじめとして極低温下でのみ磁気相転移が現れるエネルギースケールの小さい系へと XMCD 測定の実用範囲を拡大するものである。一方、現状ではパルス磁場発生に伴うバックグラウンドが生じており、その低減が必要である。そのためには、パルスマグネット内に位置する試料近傍の配線方法の改良や、磁場発生時の試料の振動低減が必要である。また、限られたビームラインを有効活用するため、液体ヘリウムの持続時間を延長できるようにクライオスタットへの熱侵入を軽減する必要がある。

CeRu₂Si₂ のメタ磁性転移の研究では、XMCD 測定ではメタ磁性に伴う変化が観測できたが、MCD が左右偏光の差引により誘導バックグラウンドが低減される一方 XAS ではそれが行えないため、現状では定量的な議論は困難である。今後、測定精度を向上させた装置により再実験を行うことで、XMCD スペクトルへの磁気光学総和則を適用した定量的な議論や、メタ磁性転移に伴う 4*f* 電子数のわずかな変化の議論が可能になることが期待できる。

Eu(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ の磁場誘起価数転移の研究では、今回価数選択的磁化の評価をバルクの磁化測定結果で規格化することで行った。評価した結果はバルク磁化および価数変化と符合するものであったが、今後 *M*₅ および *M*₄ 吸収端全体にわたるスペクトル測定を行い、磁気光学総和則を適用することで仮定のない価数選択磁化の評価が求められる。また、本研究で明らかになった、磁場誘起価数転移が起きても価数揺動状態が残ることに対する理論的な説明が必要である。また、価数変化は格子の体積変化を伴うことが知られており、強磁場 X 線回折などの手法により格子の変化と価数変化を対応づけた議論も求められる。

参考文献

- [1] D. T. Adroja and S. K. Malik, *J. Magn. Magn. Mater.* **100** (1991) 126.
- [2] D. Aoki, W. Knafo and I. Sheikin, *C. R. Physique* **14** (2013) 53.
- [3] C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 219.
- [4] J. M. Lawrence, P. S. Riseborough and R. D. Parks, *Rep. Prog. Phys.* **44** (1981) 1.
- [5] M. Hayashi et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184** (2011) 338.
- [6] 国立天文台 (編) 『理科年表 平成 29 年版』 (丸善出版, 2016).
- [7] 佐藤憲昭, 三宅和正 『磁性と超伝導の物理』 (名古屋大学出版会, 2013).
- [8] 芳田奎 『磁性』 (岩波書店, 東京, 1991).
- [9] 網塚浩, *物性研究* **70** (1998) 230.
- [10] T. Goto and B. Lüthi, *Adv. Phys.* **52** (2003) 67.
- [11] 笠谷光男, *固体物理* **22** (1987) p606.
- [12] T. Naka, T. Matsumoto and N. Môri, *Phys. B Phys. Condens. Matter* **205** (1995) 121.
- [13] J. R. Thompson et al., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 7893.
- [14] R. Elenbaas, C. Schinkel and C. van Deudekom, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 979.
- [15] A. S. Edelstein, C. J. Tranchita and O. D. McMasters, *Solid State Commun.* **15** (1974) 81.
- [16] E. E. Havinga, K. H. J. Buschow and H. J. van Daal, *Solid State Commun.* **13** (1973) 621.
- [17] K. Kojima et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **81** (1989) 267.
- [18] A. Jayaraman et al., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1430.
- [19] E. R. Bauminger et al., *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 1053.
- [20] B. Chevalier et al., *J. Phys. C Solid State Phys.* **19** (1986) 4521.
- [21] E. V. Sampathkumaran et al., *J. Phys. C Solid State Phys.* **14** (1981).
- [22] S. Patil et al., *Solid State Commun.* **63** (1987) 955.
- [23] A. Kotani et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184** (2011) 210.

- [24] 菅野暁, 藤森淳, 吉田博 (編) 『新しい放射光の科学』 (講談社, 2000).
- [25] J. A. Bearden and A. F. Burr, Rev. Mod. Phys. **39** (1967) 125.
- [26] O. Aita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 483.
- [27] T. K. Hatwar et al., Solid State Commun. **34** (1980) 617.
- [28] F. Baudelet et al., Europhys. Lett. **13** (1990) 751.
- [29] J. C. Parlebas et al., Phys. Rep. **431** (2006) 1.
- [30] 近角聡信 (編) 『磁気』 (共立出版, 1968) 実験物理学講座, 第 17 巻.
- [31] 三浦登 (編) 『強磁場の発生と応用』 (共立出版, 2008).
- [32] S. Awaji et al., Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 065001.
- [33] E. Berrospe-Juarez et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. **28** (2018) 4602005.
- [34] J. Toth and S. T. Bole, IEEE Trans. Appl. Supercond. **28** (2018) 4300104.
- [35] A. den Ouden et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 4301807.
- [36] D. Nakamura et al., Rev. Sci. Instrum. **89** (2018).
- [37] J.-P. Kappler et al., Eur. Phys. J. B **37** (2004) 163.
- [38] A. Rogalev and F. Wilhelm, Phys. Met. Metallogr. **116** (2015) 1285.
- [39] T. Inami et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **238** (2005) 233.
- [40] Y. H. Matsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 034702.
- [41] Y. H. Matsuda et al., Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 046402.
- [42] S. Pascarelli et al., J. Synchrotron Rad. **23** (2016) 353.
- [43] T. Nakamura et al., Appl. Phys. Express **4** (2011) 066602.
- [44] Y. H. Matsuda et al., Phys. Rev. B **86** (2012) 041109.
- [45] Y. H. Matsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 10.
- [46] G. B. G. Stenning et al., Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **86** (2012) 1.
- [47] I. T. Burke et al., Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **373** (2015) 20130151.
- [48] Y. Saitoh et al., J. Synchrotron Rad. **19** (2012) 388.
- [49] Y. Senba et al., AIP Conf. Proc. **1741** (2016) 030044.
- [50] K. Kummer et al., J. Synchrotron Rad. **23** (2016) 464.
- [51] N. B. Brookes et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **903** (2018) 175.
- [52] 渡辺誠, 佐藤繁 (編) 『放射光科学入門』 (東北大学出版会, 2004).
- [53] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC Press, 2008).
- [54] 砂川重信 『理論電磁気学』 (紀伊國屋書店, 1999) 第 3 版.
- [55] B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.
- [56] P. Carra et al., Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 694.
- [57] 日本化学会 (編) 『分光 II』 (丸善, 1992) 第 4 版, 実験化学講座, 第 7 巻.
- [58] N. Kawamura, N. Ishimatsu and H. Maruyama, J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 730.

-
- [59] 鈴木基寛, 広野等子, 放射光 **19** (2006) 444.
- [60] T. Hara et al., J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 426.
- [61] Y. Saitoh et al., Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 3254.
- [62] 日本 XAFS 研究会 (編) 『XAFS の基礎と応用』 (講談社, 2017).
- [63] B. T. Thole et al., Phys. Rev. B **32** (1985) 5107.
- [64] C. T. Chen et al., Phys. Rev. B **42** (1990) 7262.
- [65] P. Saintavrit et al., J. Appl. Phys. **72** (1992) 1985.
- [66] J. P. Schillé et al., Phys. Rev. B **48** (1993) 9491.
- [67] K. Katsumata, Phys. Scr. **71** (2005) CC7.
- [68] Y. Matsuda et al., Phys. B **346-347** (2004) 519.
- [69] O. Mathon et al., J. Synchrotron Rad. **14** (2007) 409.
- [70] T. Nakamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 103705.
- [71] Y. Narumi et al., Phys. Rev. B **91** (2015) 014410.
- [72] Y. Narumi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 114705.
- [73] H. Yasumura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 054706.
- [74] 田沼静一 (編) 『低温』 (共立出版, 1974).
- [75] 小林俊一, 大塚洋一 『低温技術』 (東京大学出版会, 1987) 第 2 版.
- [76] J. W. Ekin, *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties, and Superconductor Critical-Current Testing* (Oxford University Press, 2006).
- [77] Lake Shore Cryotronics, Inc., *Cryogenic Reference Tables*.
- [78] 沢田正三 (編) 『温度と熱』 (共立出版, 1970).
- [79] H. Aoki, N. Kimura and T. Terashima, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 072001.
- [80] P. Haen et al., J. Low Temp. Phys. **67** (1987) 391.
- [81] T. Sakakibara et al., Phys. Rev. B **51** (1995) 12030.
- [82] Y. Aoki et al., J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 271.
- [83] T. Okane et al., Phys. Rev. B **86** (2012) 125138.
- [84] G. Kaindl et al., J. Appl. Phys. **55** (1984) 1910.
- [85] S. Seiro and C. Geibel, J. Phys. Condens. Matter **23** (2011) 375601.
- [86] Y. Onuki et al., Philos. Mag. **97** (2017) 3399.
- [87] I. Felner and I. Nowik, J. Phys. Chem. Solids **39** (1978) 767.
- [88] Z. Hossain et al., J. Alloys Compd. **323-324** (2001) 396.
- [89] A. Mitsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 2.
- [90] H. Wada et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3471.
- [91] Y. H. Matsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 054713.

- [92] B. C. Sales and R. Viswanathan, J. Low Temp. Phys. **23** (1976) 449.
- [93] A. Mitsuda et al., Phys. Rev. B **55** (1997) 12474.
- [94] A. Mitsuda et al., J. Magn. Magn. Mater. **196-197** (1999) 883.
- [95] G. Wortmann et al., Phys. Rev. B **43** (1991) 5261.
- [96] H. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 7913.
- [97] A. Mitsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 124703.
- [98] A. Scherzberg et al., Solid State Commun. **49** (1984) 1027.
- [99] A. Kotani and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 044710.
- [100] T. Kinoshita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 148.
- [101] Y. Teramura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3056.
- [102] I. Felner and I. Nowik, J. Phys. Chem. Solids **45** (1984) 419.
- [103] T. Ohnishi et al., J. Alloys Compd. **506** (2010) 27.
- [104] W. D. Schneider et al., Phys. Rev. B **28** (1983) 2017.
- [105] C. Laubschat, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **65** (1997) 573.
- [106] A. Chikina et al., Nat. Commun. **5** (2014) 1.
- [107] P. A. Rayjada et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 235105.
- [108] Y. H. Matsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 1.

発表論文および学会発表目録

発表論文

1. S. Gerber, H. Jang, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, Z. Islam, A. Mehta, S. Song, M. Sikorski, D. Stefanescu, Y. Feng, S. A. Kivelson, T. P. Devereaux, Z. X. Shen, C. C. Kao, W. S. Lee, D. Zhu and J. S. Lee, “Three-dimensional charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ at high magnetic fields”, *Science* **350** (2015) 949.
2. H. Jang, W.-S. Lee, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, L. Nie, A. V. Maharaj, S. Gerber, Y.-J. Liu, A. Mehta, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, C. A. Burns, Z. Islam, S. Song, J. Hastings, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, S. A. Kivelson, C.-C. Kao, D. Zhu and J.-S. Lee, “Ideal charge-density-wave order in the high-field state of superconducting YBCO”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** (2016) 14645.
3. H. Yasumura, Y. Narumi, T. Nakamura, Y. Kotani, A. Yasui, E. Kishaba, A. Mitsuda, H. Wada, K. Kindo and H. Nojiri, “40 T Soft X-ray Spectroscopies on Magnetic-Field-Induced Valence Transition in $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$)”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** (2017) 054706.
4. H. Jang, W. S. Lee, S. Song, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, H. Huang, Y. J. Liu, J. Porras, M. Minola, B. Keimer, J. Hastings, D. Zhu, T. P. Devereaux, Z. X. Shen, C. C. Kao and J. S. Lee, “Coincident onset of charge-density-wave order at a quantum critical point in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”, *Phys. Rev. B* **97** (2018) 1.

国際会議における発表

1. Hiromasa Yasumura, Yasuo Narumi, Tetsuya Nakamura, Yoshinori Kotani, Akira Yasui, Eigo Kishaba, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Koichi Kindo and Hiroyuki Nojiri, “40 T Soft X-ray Spectroscopy on Field-induced Valence Transition in $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Th-049, Grenoble, July 2014. (Poster)

国内学会における発表

1. 鳴海康雄、安村光正、野尻浩之、中村哲也、小谷佳範、木下豊彦、金道浩一 「40 T パルス強磁場軟 X 線磁気円二色性測定装置の開発とその応用」日本物理学会 2013 年秋季大会、25pPSB-68、徳島、2013 年 9 月。(ポスター)
2. 安村光正、鳴海康雄、野尻浩之、中村哲也、小谷佳範、木下豊彦、喜舎場英吾、光田暁弘、和田裕文、金道浩一 「強磁場軟 X 線吸収・磁気円二色性による $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の価数転移の研究」日本物理学会第 69 回年次大会、27pAF-11、神奈川、2014 年 3 月。(口頭発表)
3. 安村光正、鳴海康雄、野尻浩之、中村哲也、小谷佳範、保井明、喜舎場英吾、光田暁弘、和田裕文、金道浩一 「 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の磁場誘起価数転移における表面とバルクの比較」日本物理学会 2014 年秋季大会、7aBK-2、愛知、2014 年 9 月。(口頭発表)
4. 安村光正、野尻浩之、鳴海康雄 「軟 X 線磁気円二色性のための極性反転型パルス磁場電源の開発」日本物理学会 2014 年秋季大会、7pPSA-89、愛知、2014 年 9 月。(ポスター)
5. 安村光正、野尻浩之、鳴海康雄、中村哲也、小谷佳範、木下豊彦 「軟 X 線磁気円二色性用両極性パルス強磁場の開発」日本物理学会第 70 回年次大会、23pBJ-11、東京、2015 年 3 月。(口頭発表)
6. 安村光正、鳴海康雄、野尻浩之、小谷佳範、中村哲也 「パルス強磁場 X 線磁気円二色性装置の極低温化」日本物理学会 2015 年秋季大会、17aCH-6、大阪、2015 年 9 月。(口頭発表)
7. 安村光正、野尻浩之、松澤智、Jun-Sik Lee、Diling Zhu、光田暁弘、和田裕文 「XFEL による強磁場 X 線吸収分光装置の開発と $\text{Eu}(\text{Rh}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})_2\text{Si}_2$ の磁場誘起価数転移への応用」日本物理学会第 71 回年次大会、21aAL-9、宮城、2016 年 3 月。(口頭発表)

-
8. 安村光正、野尻浩之、鳴海康雄、小谷佳範、中村哲也「極低温パルス磁場軟 X 線磁気円二色性装置の開発と Ce 化合物のメタ磁性転移への応用」日本物理学会 2016 年秋季大会、16aBK-3、石川、2016 年 9 月。(口頭発表)
 9. 安村光正、佐原拓郎、野尻浩之「小型パルス磁場の冷却効率の改良」日本物理学会第 72 回年次大会、17aC36-1、大阪、2017 年 3 月。(口頭発表)
 10. 安村光正、野尻浩之、木俣基、青木大、仲村愛、鳴海康雄、小谷佳範、中村哲也「軟 X 線磁気円二色性測定による CeRhIn_5 の強磁場相の研究」日本物理学会第 73 回年次大会、24pK504-3、千葉、2018 年 3 月。(口頭発表)

謝辞

本研究は、東北大学大学院理学研究科物理学専攻在学中に、野尻浩之教授のご指導の下に行ったものです。

指導教員である野尻浩之教授には、修士課程から6年間にわたり、研究の進め方から博士論文の執筆まで、本研究の遂行に必要な事柄全般にわたり、懇切丁寧にご指導いただきました。また、先生の研究に対する妥協のない姿勢から多くのことを学びました。深く感謝しております。木俣基準教授には、SPring-8におけるXMCD実験等でお世話になりました。また、審査会での発表に際して有益な助言をいただきました。大変感謝しております。

大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センターの鳴海康雄准教授には、東北大学在籍当時XMCD装置の開発やSPring-8における実験で、基礎的な事項から丁寧にご指導いただきました。感謝申し上げます。

本論文審査にあたり、主査の石原純夫教授をはじめ、副査の落合明教授、大串研也教授には、発表の曖昧な点に関して鋭い指摘をいただき、論文を改良するための大変有益な指針となりました。深く感謝しております。

高輝度光科学研究センターの中村哲也主席研究員には、SPring-8におけるXMCD実験に関して、技術面からデータの解釈まで幅広く助言をいただきました。小谷佳範博士には、XMCD実験にあたって技術的な支援をいただきました。保井晃博士には、XMCDの結果を論文にまとめる際に有益な助言をいただきました。東山将弘氏には、実験装置の組み立て段階で技術的な支援をいただきました。皆様に感謝申し上げます。

九州大学大学院理学研究院物理学部門磁性物理学研究室の和田裕文教授、光田暁弘准教授、大学院生(当時)の喜舎場英吾氏には、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の試料を提供していただきました。磁場誘起価数転移の研究は、この試料なしには成しえなかったものです。さらに、光田暁弘准教授には雑誌投稿論文執筆にあたり、有益な助言と詳細な情報の提供をしていただきました。深く感謝しております。

東北大学名誉教授の小松原武美博士、金属材料研究所アクチノイド物質科学研究部門の青木大教授、仲村愛助教には、 CeRu_2Si_2 および関連物質の試料を提供していただきまし

た。深く感謝しております。

金属材料研究所テクニカルセンター機器開発技術グループ (当時) の本郷徹男氏には、汎用工作機械を用いた工作技術について、丁寧にご指導いただきました。感謝申し上げます。

茂木巖助教には研究する上での安全、衛生面についてご指導頂きました。木原工助教、平田倫啓助教には、研究の進め方に関する助言をいただいたほか、研究生活や進路についての相談に乗っていただきました。吉居俊輔助教 (当時) には、研究室に配属され間もない私に実験装置の取り扱いを教えていただきました。秘書の只野七重さんには、事務的な手続きでお世話になりました。野尻研究室に所属したポスドクの Michael Lloyd Baker 博士、Ismael Diaz-Ortega 博士、学生の田中卓也氏、長尾智将氏、松澤智氏、佐原拓郎氏、須藤紘夢氏、松田雄輔氏、山家義道氏には、研究生活の様々な場面で助けていただきました。皆様に感謝いたします。

本研究における放射光 XMCD 実験は、SPring-8 BL25SU において、課題番号 2012A1231, 2012A1848, 2013A1255, 2014B1531, 2015B1352 および 2017B1536 のもと、高輝度光科学研究センター (JASRI) の支援を受けて実施されました。関係する皆様方のご支援に感謝いたします。

最後に、博士課程まで進学し研究を続けることを、経済的にも精神的にも支えてくれた両親に深く感謝いたします。